

# 石油コークスと人造黒鉛との識別

藤澤 慧\*, 山代屋 豊\*, 永田 栄\*, 田中 康統\*, 大類 仁\*

## Discrimination between petroleum coke and artificial graphite

FUJISAWA Kei\*, YAMASHIROYA Yutaka\*, NAGATA Shiori\*, TANAKA Yasunori\* and ORUI Hitoshi\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

Carbon-based substances are classified in different tariff classifications depending on their crystal structure and manufacturing method. Among these, petroleum coke is a solid residue obtained by pyrolysis treatment of heavy fractions generated during the distillation of crude oil. Artificial graphite is obtained by calcining petroleum coke, pitch, or the like at high temperatures. Although the two have different tariff rates, it is difficult to distinguish them from only their appearance, so it is necessary to distinguish them by scientific analysis. In this study, we compared the crystal states of petroleum coke and artificial graphite using X-ray diffraction and laser Raman spectrometer, referring to the previous study of discrimination between natural graphite and artificial graphite using a laser Raman spectrometer. As a result, it was suggested that petroleum coke has more defects in the crystal structure than artificial graphite and doesn't have a regular layered structure peculiar to graphite. Therefore, it is considered that petroleum coke and artificial graphite can be discriminated by examining their crystal structure.

### 1. 緒 言

炭素を主体とする物質は、その結晶構造や製造方法等によって関税分類が異なる。例えば、カーボンブラックは関税率表第28.03項、天然黒鉛は同表第25.04項、石油コークス (Petroleum coke) は同表第27.13項、人造黒鉛は同表第38.01項、活性炭は同表第38.02項にそれぞれ分類される。

これらのうち、石油コークス (Petroleum coke) は、原油の蒸留過程で生じる重質留分を更にコーキングと呼ばれる熱分解処理を行った際に得られる固形残留物であり、燃料用としての用途のほか、リチウムイオン二次電池の負極材や黒鉛電極の原料として用いられている<sup>1)</sup>。また、人造黒鉛 (Artificial graphite) は、石油コークスやピッチ等を原料に高温で焼成することにより製造され、導電性材料や耐火剤、潤滑剤等として用いられている<sup>2), 3)</sup>。我が国では、石油コークスと人造黒鉛は関税率表上の税率格差が存在するが、特に粉末状のものについては、外観の観察のみによって両者を識別することは困難である。

本研究では科学的手法による識別法として、石油コークスと人造黒鉛における、黒鉛結晶の発達度合いを表す黒鉛化度の差異に着目した。これまでの研究<sup>4)</sup>により、レーザーラマン分光光度計を用いて、黒鉛化度を評価する指標である  $1350\text{ cm}^{-1}$  及び  $1582\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比並びに  $1582\text{ cm}^{-1}$  のピークの半値幅を測定することにより、微細結晶質で結晶性に劣るとされる一部の天然黒鉛と、人造黒鉛について識別が可能であることが示唆されている。石油コークスは人造黒鉛の原料であり、黒鉛結晶を発達させるために

必要な高温での焼成を経ていない。したがって、石油コークスと人造黒鉛の黒鉛化度を科学分析により評価、比較することにより、両者の識別に寄与する可能性がある。

本研究では、石油コークスと人造黒鉛の黒鉛化度を評価する分析手法として、これまでの研究で検討されたレーザーラマン分光光度計によるマッピング測定<sup>4)</sup>のほか、物質の結晶構造を測定する方法として広く知られている X 線回折法による回折パターンの比較を行ったので、その結果を報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試料

本研究で用いた市販の石油コークス及び人造黒鉛の試料一覧を Table 1 に示す。

Table 1 Carbon samples used in this study

| Sample | Kind of Carbon      |
|--------|---------------------|
| 1      | Petroleum coke      |
| 2      | Petroleum coke      |
| 3      | Artificial graphite |
| 4      | Artificial graphite |
| 5      | Artificial graphite |
| 6      | Artificial graphite |
| 7      | Artificial graphite |

## 2.2 分析装置

### 2.2.1 X線回折装置

Smart Lab SE (株式会社リガク製)

### 2.2.2 レーザーラマン分光光度計

NRS-4500 (日本分光株式会社製)

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 X線回折装置による測定

Table1に記載の各試料をボールミルで粉碎し、200 mesh のふるいを通過したものについて、以下の条件で測定した。

|          |            |
|----------|------------|
| 管        | 球 : Cu     |
| 検出器      | XSPA-400ER |
| 電圧       | 40 kV      |
| 電流       | 50 mA      |
| スキヤンスピード | : 1°/min   |
| 測定角度     | : 2.5→90°  |

### 2.3.2 レーザーラマン分光光度計によるマッピング測定

各試料をボールミルで粉碎し、200 mesh のふるいを通過したものを、スパチュラ半さじ程度をスライドガラスに乗せ、試料をへラで上から軽く押さえて平らにしたものについて、ラマンスペクトルを測定した。測定条件は関税中央分析所報64号<sup>4)</sup>と同様とした。

|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| 露光時間      | : 5秒                                 |
| 積算回数      | : 2回                                 |
| 励起波長      | : 532.17 nm                          |
| グレーティング   | : L900                               |
| スリット幅     | : 100 × 8000 μm                      |
| B S / D M | : BS 30 / 70                         |
| レーザー強度    | : 2.2 mW                             |
| 減光器       | : 5% (OD 1.3)                        |
| 測定範囲      | : 縦 58 μm, 横 58 μm, 間隔 2 μm, 計 900 点 |

なお、試料表面の凹凸により測定地点によってレーザーの焦点がずれることを防ぐため、測定の際は本装置搭載のマルチフォーカス機能を用いて、焦点を調整しながら行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 X線回折装置による測定

石油コークスと人造黒鉛のX線回折図をFig.1に示す。石油コークスの回折線は人造黒鉛の回折線と比較すると全体的にブロードではあるが、(002), (10), (004), (11)といった人造黒鉛に類似する回折線が観測された。このうち、(002), (004)回折線は黒鉛に特有の炭素六角網平面による回折線であり、(10)回折線は炭素六角網平面に対し直角な結晶面による回折線である。したがって、石油コークスは炭素六角網平面が平行に積み重なった構造を有することが考えられる<sup>5)</sup>。一方で、人造黒鉛においては観測された、(101), (103), (112)等の黒鉛の三次元的な構造に由来する回折線<sup>6)</sup>が、石油コークスではほとんど観測されなかった。そ

の理由として、石油コークスを構成する炭素六角網平面は平行に積み重なっているものの、その積み重なり方に規則性の無い乱層構造を有しているために回折線が出現しなかったものと考えられる<sup>5), 7)</sup>。

以上より、今回測定した試料においては、(101), (103), (112)等の、黒鉛の三次元的な構造に由来する回折線の有無から石油コークスと人造黒鉛との識別が可能であると考えられる。

### 3.2 レーザーラマン分光光度計によるマッピング測定

#### 3.2.1 1350 cm<sup>-1</sup>と1582 cm<sup>-1</sup>のピーク強度比

各試料のマッピング測定で得られたスペクトルにおける、1350 cm<sup>-1</sup>と1582 cm<sup>-1</sup>とのピーク強度比をFig.2に示す。

一般に、黒鉛のラマンスペクトルには、主として1350 cm<sup>-1</sup>と1582 cm<sup>-1</sup>付近にピークが観測される<sup>8)</sup>。1582 cm<sup>-1</sup>のピークは、黒鉛を構成する炭素六角網平面における炭素間のsp<sup>2</sup>結合の伸縮振動に由来し、結晶性の高い黒鉛ほど強いピークを示す<sup>9)</sup>。1350 cm<sup>-1</sup>のピークは、ダイヤモンドに代表されるような、sp<sup>3</sup>結合を構築する炭素間の伸縮振動に由来するものであり、黒鉛の層状構造を欠損させる要因の一つとされる<sup>9)</sup>。また、1350 cm<sup>-1</sup>のピーク強度(I<sub>1350</sub>)と1582 cm<sup>-1</sup>のピーク強度(I<sub>1582</sub>)との比(I<sub>1350</sub>/I<sub>1582</sub>)はR値と呼ばれ、炭素材料の黒鉛化度を評価する指標として用いられている<sup>7), 10)</sup>。

今回測定した石油コークス試料(Sample 1及び2)は、1350 cm<sup>-1</sup>及び1582 cm<sup>-1</sup>に黒鉛特有のラマンスペクトルが観測されたが、Fig.2において、各試料におけるR値のマッピング画像を比較したところ、人造黒鉛試料(Sample 3～7)に比べ0.5程度高いR値を示した。これらの結果は、試料中の石油コークスが有する、黒鉛特有の層状構造に欠損が多いことを示している<sup>7), 9)</sup>。

#### 3.2.2 1582 cm<sup>-1</sup>の半値幅

各試料のマッピング測定で得られたスペクトルにおける、1582 cm<sup>-1</sup>のピークの半値幅をFig.3に示す。

1582 cm<sup>-1</sup>に観測されるピークの半値幅は、R値と同様に炭素材料の黒鉛化度を示す指標とされている<sup>11)</sup>。一般に、黒鉛のラマン散乱は、波数ベクトルがゼロとなる点の格子振動に由来するピーク(1582 cm<sup>-1</sup>)が観測されることが知られているが、結晶サイズの減少や結晶構造の欠損の増加により、波数ベクトルがゼロ以外の点における格子振動も観測されるようになり、ピークのシフトやプロード化を示すようになる<sup>11), 12)</sup>。

Fig.3において、各試料における半値幅のマッピング画像を比較したところ、石油コークス試料(Sample 1及び2)は、人造黒鉛試料(Sample 3～7)と比べて40 cm<sup>-1</sup>程度大きな半値幅を示した。この結果は、3.2.1の結果と同様に、試料中の石油コークスが有する、黒鉛特有の層状構造に欠損が多いことを示している。

#### 3.2.3 マッピング測定の平均値による結晶化度の比較と考察

各試料のマッピング測定により得られたラマンスペクトルについて、全ての測定点におけるスペクトルの平均値を算出し、平均スペクトルを作成した。さらに、算出した各平均スペクトルのR値(I<sub>1350</sub>/I<sub>1582</sub>)及び1582 cm<sup>-1</sup>における半値幅をFig.4に示す。

石油コークスは重質石油留分の熱分解過程において、石油中の

多環芳香族等が炭化し、黒鉛特有の炭素六角網平面の発達や環平面の積層化が進むことで生成されると考えられている<sup>13)</sup>。従って、石油コークスのラマンスペクトルは黒鉛に類似するピーク形状を有するものであり、これは本研究で用いた石油コークス試料の測定結果と矛盾しない。

また、人造黒鉛の製造には石油コークス等の原料を3000 °C程度まで加熱する必要があるが、一般に石油コークスの生成は500 °C程度で行われるほか、揮発分の除去等を目的としたか焼も1300 °C程度で行われる<sup>13)</sup>。したがって、石油コークスは人造黒鉛と比べて加熱処理温度が低いことから炭素六角網平面が未発達

であるほか、積層に規則性のない乱層構造をとっていると考えられる<sup>9), 13)</sup>。Fig. 3によると、今回研究に用いた石油コークス試料は、人造黒鉛試料と比較してR値、半幅ともに大きな値を示しており、これは先に述べた石油コークスの黒鉛結晶が未発達であるという性状と矛盾しない。また、Fig. 4より、石油コークス試料と人造黒鉛試料の各平均スペクトルにおけるR値及び半幅の分布が明瞭に区別されていることから、レーザーラマン分光光度によるマッピング測定により、両者を識別できる可能性が示唆された。

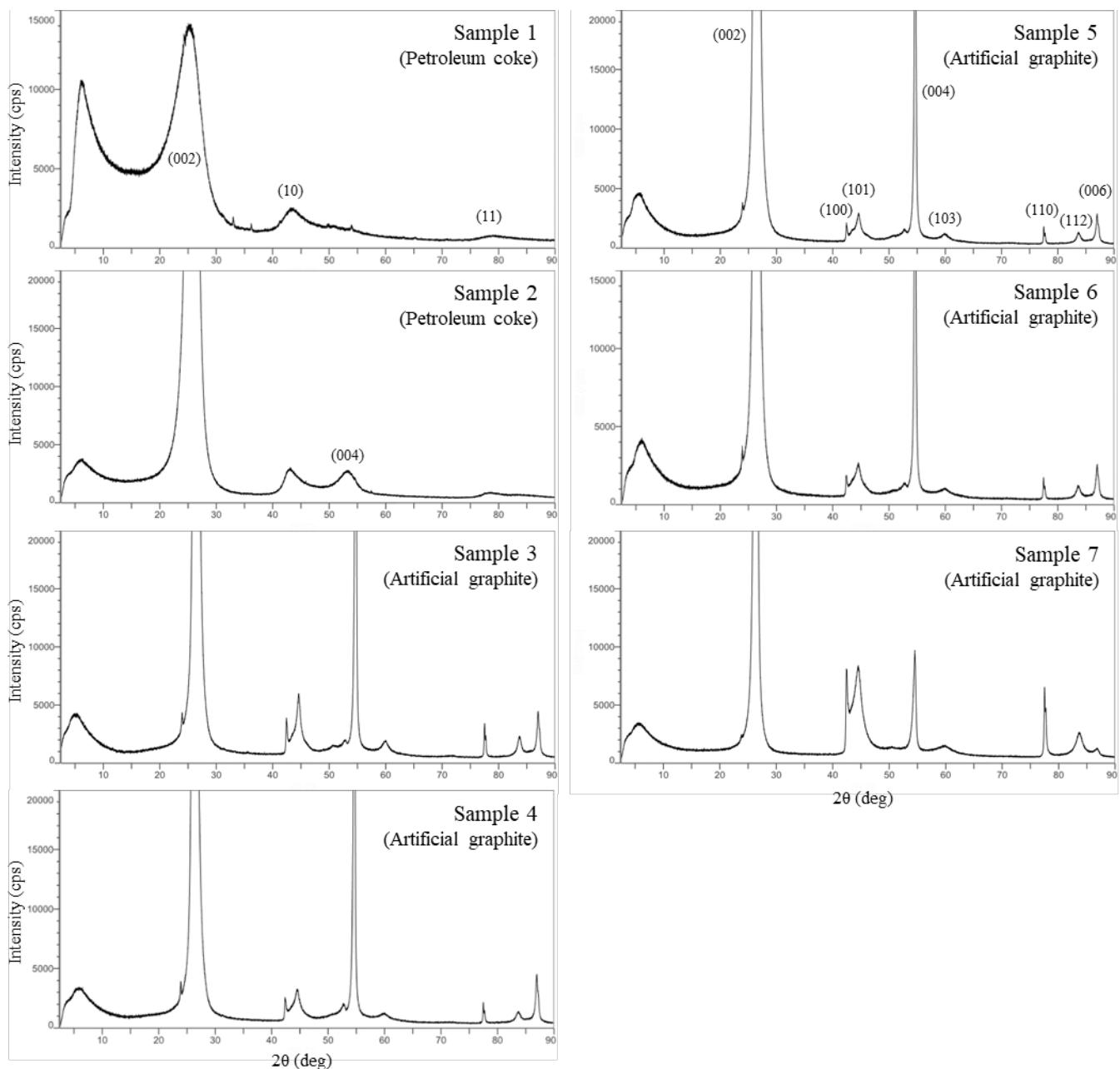
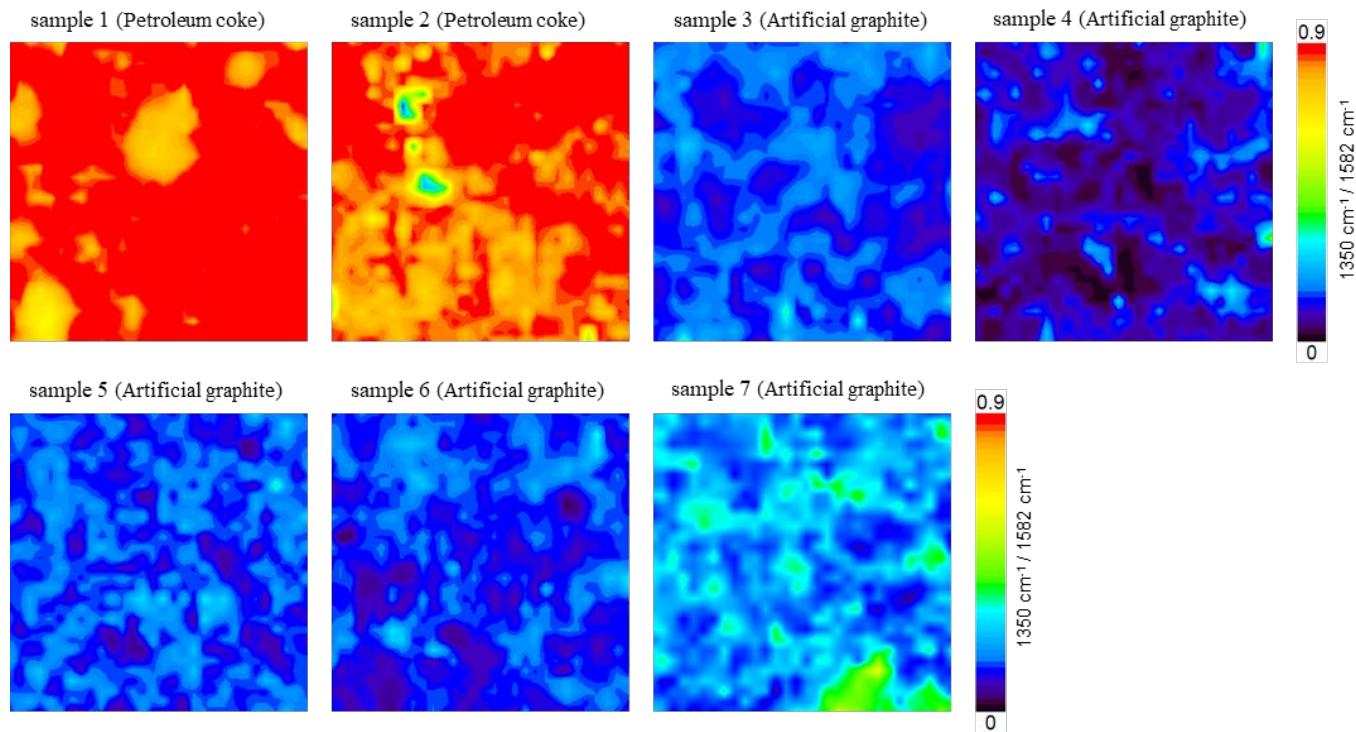
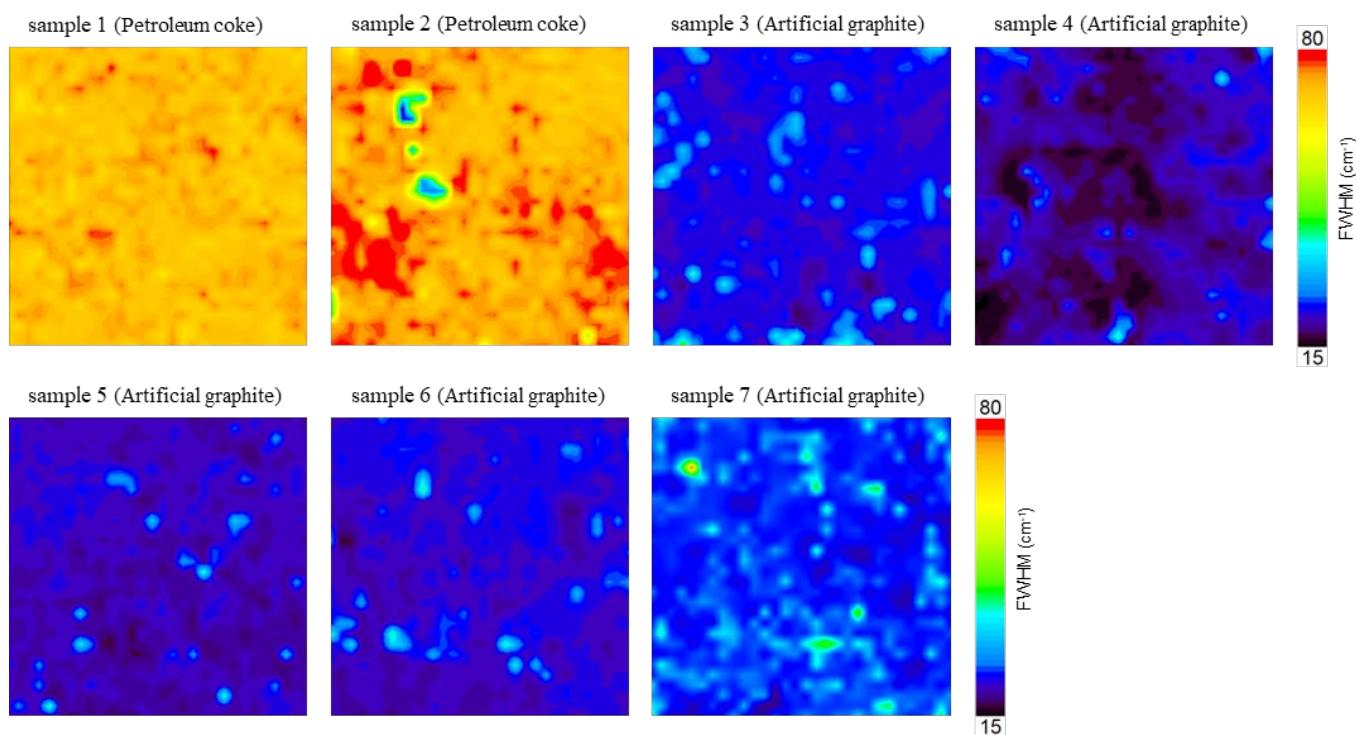


Fig. 1 X-ray diffraction of petroleum coke and artificial graphite samples

Fig. 2 Raman mapping images of peak intensity ratio of  $I_{1350} / I_{1582}$  ( $58 \mu\text{m} \times 58 \mu\text{m}$ )Fig. 3 Raman mapping images of the full width at half maximum (FWHM) of the peak at  $1582 \text{ cm}^{-1}$  ( $58 \mu\text{m} \times 58 \mu\text{m}$ )

#### 4. 要 約

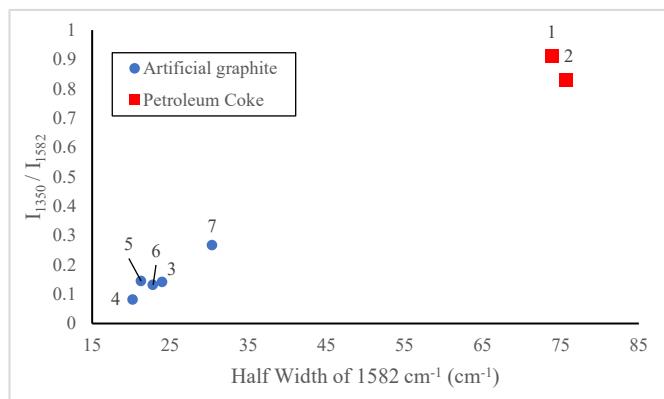


Fig.4 Scatter plot of petroleum coke and artificial graphite samples

本研究では、石油コークスと人造黒鉛との識別法を検討するため、X線回折測定及びレーザーラマン分光光度計を用いたラマン分光法によるマッピング測定を行った。石油コークスのX線回折図からは、黒鉛に特有の炭素六角網平面と思料される回折線が観測された一方で、規則的な炭素六角網平面の積み重なりによる三次元的な結晶構造に由来する回折線はほとんど観測されなかった。また、レーザーラマン分光光度計によるマッピング測定により黒鉛化度を評価する指標( $R$ 値及び $1582\text{ cm}^{-1}$ の半値幅)を比較したところ、石油コークスは黒鉛特有の層状構造の欠損に由来すると思料されるピーク形状を有しており、人造黒鉛よりも黒鉛化度が劣ることがわかった。これらの結果から、石油コークスと人造黒鉛の識別は、それぞれの黒鉛化度に着目することにより識別できる可能性がある。今後の展望として、X線回折測定及びレーザーラマン分光光度計を用いたラマン分光測定により、高温でか焼したコークスや石炭由來のコークスなどの黒鉛化度を評価することで、幅広い炭素材料の識別向上に寄与する可能性がある。

#### 文 献

- 1) 水島三知、岡田純：“炭素材料”， p.14-17 (1970), (共同出版).
- 2) 川邑正広：表面技術, 12, 591 (2014).
- 3) 新田法生、畠山佳介：日本製鉄技法, 415, 41 (2020).
- 4) 藤澤慧、渡辺惣太、永田栄、鈴木洋介、大類仁：関税中央分析所報, 64, 27 (2024).
- 5) 稲垣道夫：炭素, 78, 86 (1974).
- 6) 小林和夫：炭素, 60, 21 (1970).
- 7) 稲垣道夫、白石稔、中溝実、菱山幸宥：炭素, 118, 165 (1984).
- 8) F. Tuinstra, J.L. Koenig : *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1126 (1970).
- 9) 伊与田正彦、榎敏明、玉浦裕：“炭素の辞典”， P.73-92, 123-137 (2007), (朝倉書店).
- 10) 片桐元：炭素, 183, 168 (1998).
- 11) 片桐元：炭素, 175, 304 (1996).
- 12) 吉川正信：表面技術, 42, 1217 (1991).
- 13) 小山和則：燃料協会誌, 50, 826 (1971).