

過酸化水素処理黒鉛への水、窒素およびアルゴンの吸着

三浦和久* 柳沢寛**

Adsorption of Water, Nitrogen and Argon on Graphite treated with H₂O₂.

Kazuhisa Miura* and Hiroshi Yanazawa**

Natural graphite pretreated in H₂O₂ aq. soln. was measured volumetrically for its adsorption isotherms of H₂O, N₂ and Ar and its gas contents of both H₂O and CO₂ as well. The graphite thus pretreated was further pyrolyzed at 1000°C and measured in the same way. The anomalies appeared in the adsorption isotherms were investigated comprehensively on the basis of the gas contents and the porosity estimated from the isotherms. It was eventually found that the H₂O₂ oxidation diminished roughness in prism plane of the graphite to considerably reduce its surface area; the pyrolysis after the oxidation raised the surface area nearly to a level of the original graphite before the oxidation. Such an increase in the surface area is conjectured due to cleavage of the graphite.

Key words: natural graphite, treatment in H₂O₂ solution, H₂O adsorption, N₂ adsorption, Ar adsorption, porosity, surface functional groups

1. 緒 言

黒鉛のプリズム面に位置する末端炭素原子には種々の表面官能基が結合し、様々な分子の吸着サイトとして働くことが知られている。著者らは、今までに、種々の前処理を施した黒鉛への標準的な蒸気(H₂O)ならびに気体(N₂, Ar)の吸着現象を観測してきた。

まず、H₂O 吸着実験から、黒鉛上での H₂O 分子の種々の吸着サイトを吸着エネルギーの差から明らかにし¹⁾、続いて、N₂ と Ar の吸着実験から、それらの等温線に現れるステップなどの吸着異常の原因が表面官能基と細孔構造にあると考え、いくつかの報告を行ってきた^{2,3)}。

本研究においては、スリランカ原産の天然黒鉛を H₂O₂ 水によって液相酸化し、その表面官能基の構成を変化させ、上記 3 種の気体吸着を行った。さらに、

その酸化処理黒鉛を高温で熱処理し、同じ測定を行った。得られた吸着等温線には従来の研究でも認められたものと同種の吸着異常が現れたが、今回、興味ある新事実を得た⁴⁾のでここに報告する。

2. 実 験

原試料の天然黒鉛(日本黒鉛商事販売の黒鉛 ACP, 純度 99.5%, 灰分 0.5%, 粒度 1~30 μm)をここでは G25⁵⁾と略記する。この G25 を乾燥 N₂ 中、2800°C で 1 時間熱処理後、1atm の H₂ に 1000°C で 1 時間曝し、さらに 31% H₂O₂ 水を用いて 99°C で 1 時間処理した。これを濾過し、室温乾燥して HPG25 と名付けた。

このものに 25°C で H₂O 蒸気を、-196°C で N₂ および Ar を吸着させた。その後、HPG25 を 1000°C で熱処理して、試料 HPG1000 を調製した。このものに対しても同様の吸着を行った。

一方、試料 G25 ならびに HPG25 を 1000°C まで昇温脱離⁵⁾して、表面官能基を熱分解させ、その結果生成する CO₂ ならびに H₂O の量を容量法で測定

原稿受付 平成 18 年 8 月 31 日

*一般科目

**MEMS-CORE

した。

H₂O₂ 水を用いた液相酸化処理は東京大学生産技術研究所第4部の萩原茂示先生のご厚意で行った。

H₂O 蒸気吸着測定はバトロソ圧力計を装備したガラス製の容量法吸着装置を用いて行った。H₂O 蒸気吸着前には試料を 2.7×10^{-3} Pa まで十分に排気した。

また、N₂ と Ar の吸着測定は日本ベル社製の BEL-SORP 吸着装置を用いて -196℃ で行った。この場合には予め試料を 7.0 Pa まで十分に排気して、暫くこの真空度が維持されるのを確認後、測定に用いた。また、吸着等温線に BET 理論を適用して N₂ と Ar による比表面積値を求めた。その際の N₂ 分子断面積⁶⁾ならびに Ar のそれは⁷⁾それぞれ 0.162, 0.138 nm² とした。

3. 結果と考察

Fig.1 の a に G25, b に HPG25 の SEM イメージをそれぞれ示す。H₂O₂ 処理によって、黒鉛の特徴的

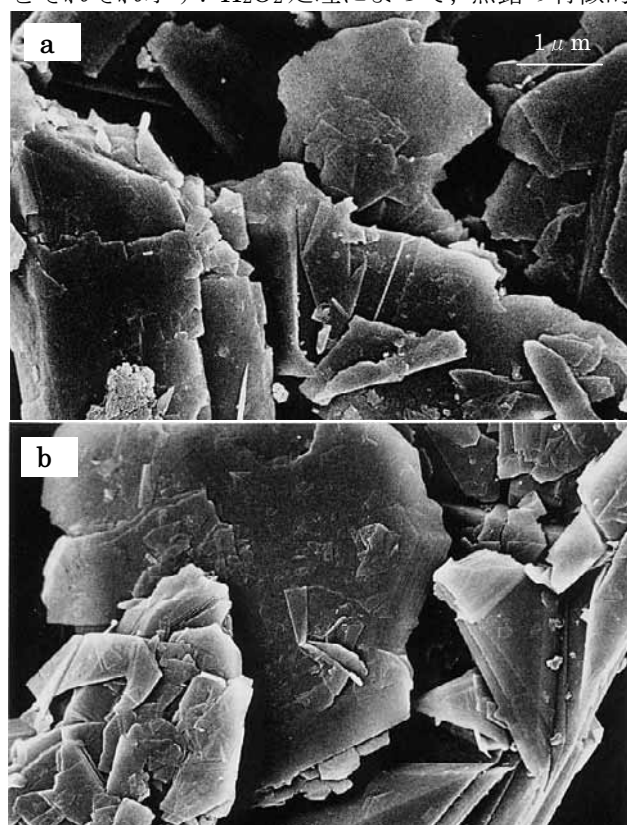


Fig.1 SEM images of the graphite samples; G25(a) and HPG25(b).

な試料形状には殆ど変化が生じていない事がわかる。すなわち、両試料ともベーサル面が優勢であり、そこには変化は認められない。しかし、積み重なった

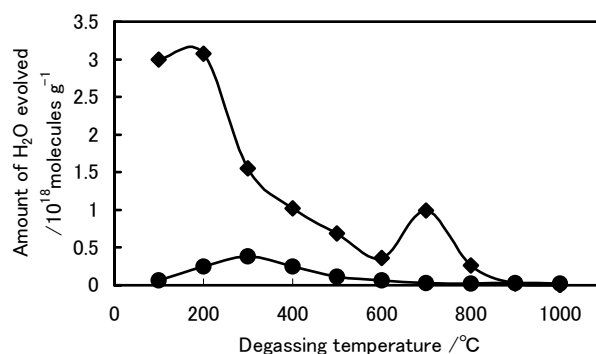


Fig.2 Temperature dependence of amount of H₂O evolved on pyrolysis of graphite samples; G25(◆) and HPG25(●).

ベーサル面の末端で形成されたプリズム面について、a ではギザギザ状になっている部分がよく目に付くが、H₂O₂ 処理を経た b ではこのギザギザが姿を消し、直線的によく揃っている様に変化した事が見て取れる。プリズム面は種々の気体の吸着サイトを提供する重要な場である。この試料が従来認められたものとは異なる現象を示すものと期待される。

Fig.2 と Fig.3 はこれら二種類の黒鉛試料、HPG25 と G25 を昇温脱離した結果、生じた H₂O と CO₂ のそれぞれの量を脱離温度に対してプロットしたものである。

Fig.2 から、G25 の H₂O 昇温脱離スペクトルでは 200 と 700℃ にピークがある。この事は、G25 上に在る、熱分解して H₂O になる表面官能基には、熱に対する安定さにおいて、少なくとも二種類のものがある事を示唆する。それが H₂O₂ 処理を受けた後は、一種類になり、脱離ピークは 300℃ にシフトする。

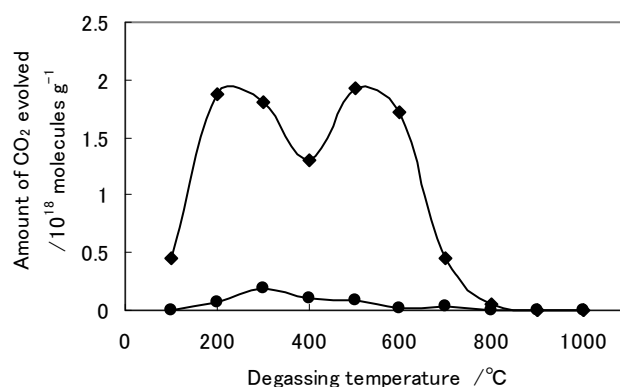


Fig.3 Temperature dependence of amount of CO₂ evolved on pyrolysis of graphite samples; G25(◆) and HPG25(●)

また、H₂O₂ 処理後はその脱離量は著しく減少している。H₂O₂ による液相酸化によって H₂O を放出す

る様な表面官能基すなわちフェノール基など⁸⁾は非常に少なくなったと考えて良い。

Fig.3から、G25のCO₂昇温脱離スペクトルは200と500℃にほぼ同じ大きさのピークを持つ。このダブルピークはH₂O₂処理によって300℃の極めて小さなピークに移行する。明らかに、H₂O₂処理によりCO₂放出型表面官能基の表面濃度も激減した。この事は、HPG25上で、カルボキシル基など⁸⁾の濃度も極めて低い事を示唆する。

この様に、極性を持つ表面官能基の濃度が極めて低い場合には、表面の疎水性が強く、極性分子であるH₂O分子の吸着は生じにくいと思われる。Fig.4には、実際にH₂O吸着を行った結果を示す。

Fig.4では、縦軸の吸着量を1nm²あたりに吸着したH₂Oの分子数で表現している。試料の比表面積は後述するN₂吸着データにBET法⁹⁾を適用して算出したものを用いている。また、横軸である相対圧とは、吸着平衡にある気相の圧力をその吸着剤の吸着温度における飽和蒸気圧で除したものである。

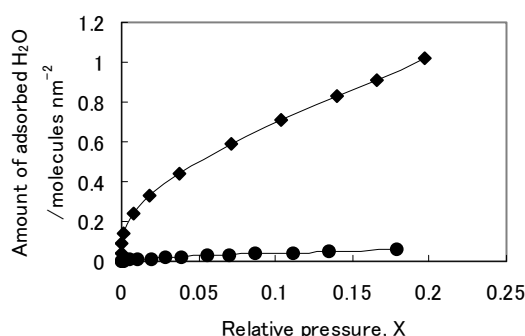


Fig.4 Adsorption isotherms of H₂O on HPG25(●) and G25(◆) at 25°C.

明らかにG25の吸着等温線はBDDTの分類¹⁰⁾のII型であり、HPG25のそれはIII型のようなものである。吸着初期の圧力領域でHPG25のH₂O吸着量はG25のそれよりも桁違いに小さく、H₂O₂処理は黒鉛表面を強い疎水性に変えた事が分かる。

それでは、これらの試料へのN₂ならびにArの吸着はどのように起きるのかを見る。

Fig.5はG25、HPG25およびHPG1000への-196℃におけるN₂の吸着・脱離等温線を示す。これから明らかなように、いずれの吸着等温線も相対圧X=0.3の辺りまでII型であるが、この相対圧を越えると小さなステップが現れる。X=0.95の辺りからの脱離等温線はこのステップの手前のX=0.5辺りで吸着等温線に一致する。ヒステリシスはどの試料でも認められるが、H₂O₂処理試料では原試料ほど大きくない。また、これが最も重要な事実であるが、N₂吸着量はH₂O₂処理によって全圧力領域で半減するものの、1000℃の熱処理によって原試料のレベルまで回復している。BET法によって算出したN₂比表面積

積値もHPG25、HPG1000、G25でそれぞれ6.31、11.91、12.30m²/gとなった。因みに、Ar比表面積

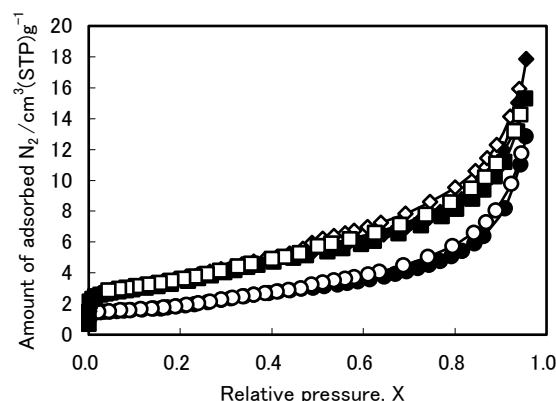


Fig.5 Adsorption-desorption isotherms of N₂ on graphite samples at -196°C. Filled marks: adsorption; open marks: desorption. ●○:HPG25, ■□:HPG1000, ◆◇:G25

はそれぞれ5.94、11.82、12.01m²/gであった。これらの黒鉛試料でも、従来見られたようにAr面積の方が小さくなっている。両者の差については本論文ではこれ以上触れない。重複するが、1000℃熱処理によってH₂O₂処理黒鉛の比表面積が殆ど2倍近くに増大し、原試料黒鉛の比表面積近くまで回復する事実は大変興味深い。

次に、Fig.6として、同じ試料への-196℃におけるArの吸着・脱離等温線を示す。Fig.5で認められた異常がArの場合にはより顕著に現れている事が分かる。ただし、Arの場合にはステップが生じる相対圧がN₂の場合よりも低く、さらにヒステリシスが閉じる相対圧もN₂の場合より低くなっている。これらの理由は先の報告³⁾でも述べているが、ArのほうがN₂よりも分極率が小さい事¹¹⁾ならびに-196℃

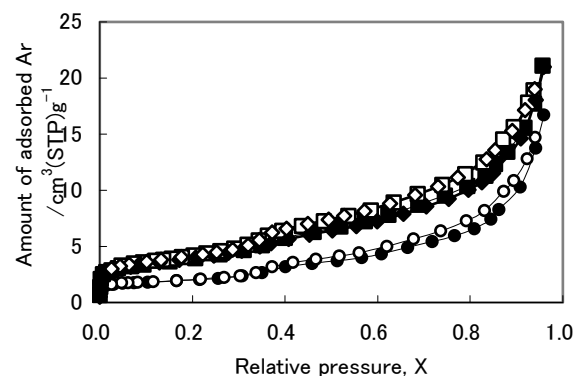


Fig.6 Adsorption-desorption isotherms of Ar on graphite samples at -196°C. Filled marks: adsorption; open marks: desorption. ●○:HPG25, ■□:HPG1000, ◆◇:G25

では Ar が N₂ よりも分子径が小さい^{6,7)}という二つの事に起因していると考えて良い。

X=0.3~0.4 に出現しているステップは JE ステップである^{2,3)}。Fig.6 では H₂O₂ 処理による差は明確には掴めないが、Fig.5 では、G25 よりも HPG25 の方によりはっきりとステップが確認できる。この事は、N₂ に対する均一性が HPG25 の方が強いという、従来一般的に認められている傾向^{12,13)}とは反する、結果を意味する。

結局、H₂O₂ 処理黒鉛で際だった特徴として挙げられる事実は二つあり、まず、表面官能基量が極めて少なく、特に嵩高いカルボキシル基などが処理後に激減している事(Fig.2, Fig.3)である。この事実は、H₂O₂ 液相酸化によってプリズム面が酸化前よりも遙かにスムーズになった事を示唆する。次に、この液相酸化で黒鉛の表面積が半減するものの、1000℃熱処理によってそれがオリジナル黒鉛 G25 の大きさに回復する事である。

さて、H₂O 分子の吸着の殆どは親水性官能基が存

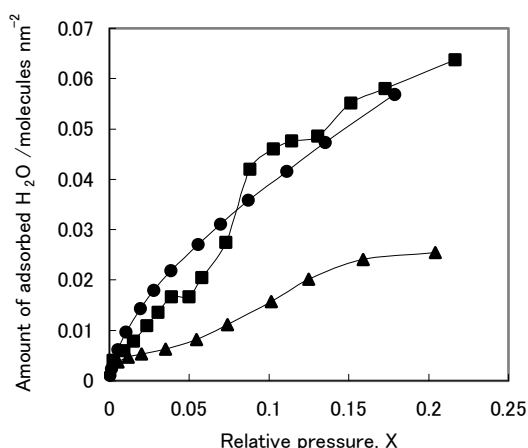


Fig.7 Adsorption isotherms of H₂O on HPG25(●), HPG1000(1st, ■), and HPG1000(2nd, ▲) at 25°C.

在するプリズム面で起きると考えられている。一方、N₂ や Ar の吸着は黒鉛粒子の全表面で生じるので、両吸着データとの比較から、プリズム面とベール面の吸着への寄与が分かる。

Fig.7 には Fig.4 に示した HPG1000 への H₂O 吸着等温線を拡大して、しかも H₂O 蒸気への暴露の履歴も考慮して示した。その縦軸は単位表面積当たり吸着する分子数で表している。

1000℃熱処理直後に行った H₂O 吸着が一次吸着であり、48 時間 25℃で飽和 H₂O 蒸気に露出した後、上述した所定の真空度に到達するまで十分に排気してから行った H₂O 吸着が二次吸着である。一次吸着過程では H₂O の化学吸着と物理吸着とが同時に進行する¹⁶⁾。二次吸着過程では物理吸着のみが起こり、

その等温線には再現性が認められる^{1,5,14,15,17)}。HPG25 では、熱処理を施していないので一次と二次の吸着等温線には差が生じていない。HPG1000 の一次吸着等温線は、従来の 1000℃熱処理試料に共通して見られた不規則な形状^{1,5,14-17)}を示している。それが二次になるとスムーズな形状を取る。一次吸着過程で起きる H₂O の化学吸着によって再生された¹⁶⁾ごく僅かな表面官能基が水の吸着サイトとなっていると考えられる。一次吸着等温線の不規則な形状は、水分子の細孔充填によると考えて良い¹⁶⁾。そして、その細孔はプリズム面にしか存在しない。

Fig.8 は HPG1000 の一次吸着等温線から得た t-プロットを示す。プロットを作成するに当たっては、Hagymassy 等の先駆的な研究¹⁸⁾を参考にした。t 値を適切に選択した証拠として吸着初期に原点を通る直線関係が成立している。この直線は t=0.15nm 辺りで折れ曲がって、傾きの大きな直線につながる。傾きの増大は吸着量の急増を意味するが、これは細孔中に水が充填するためである。この充填が t=0.19nm 辺りで終わると、直線の傾きは小さくなる。これは H₂O 吸着の起きる場所が比較的平滑な表面に移っていくためである。結局、HPG1000 の t-プロットは大きく分けて三つの直線から成る。

細孔充填の生じている領域の t 値は黒鉛層間距離の半分である。プリズム面を形成している、隣り合うベール面末端の間隔である。従って、H₂O 分子は相対圧 X=0.05 を越える辺りからプリズム面にきた、溝の様な、狭いスリット内に侵入し始めるわけである。このスリット型細孔が従来の黒鉛試料に比べて非常に浅い事は、プロットの折れ曲がり点の縦軸の差すなわち細孔充填した吸着量が、従来の試料に比べて桁違いに小さいという事実から判る¹⁶⁾。この事は Fig.2 と Fig.3 から既に推測した事すなわち H₂O₂ 処理によってプリズム面が比較的平滑になっているという事と一致する。

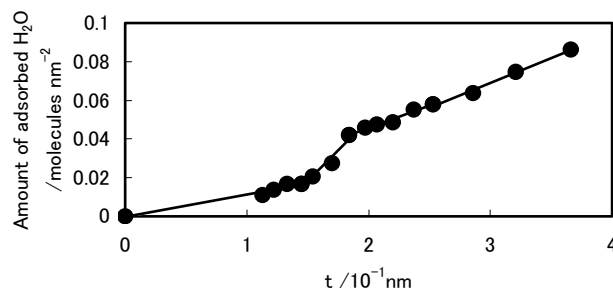


Fig.8 t-plot of H₂O adsorbed on HPG1000 at 25°C.

Fig.9 は、N₂ 脱離等温線(Fig.5)を基にしたメソポアの細孔分布曲線である。Cranston-Inkley 法¹⁹⁾を用いた。Fig.5 で観測されたヒステリシスは比較的

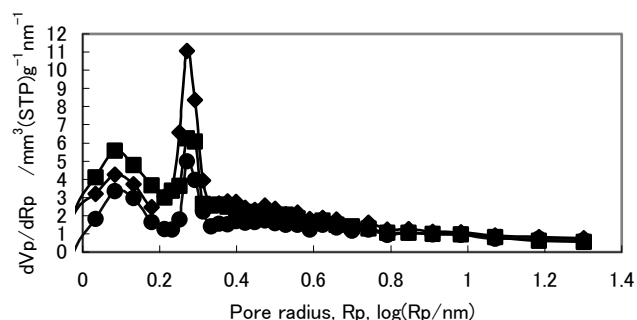


Fig.9 Pore size distribution curves of graphite samples calculated by the Cranston-Inkley method using desorption isotherms of N_2 .

●:HPG25, ■:HPG1000, ◆:G25.

フラットで、吸着・脱離の両等温線はほぼ並行に近い形を広範な圧力範囲で維持している。この形は $Do^{20)}$ によれば並行する壁を持つスリット型細孔に起因するものであり、その解析は吸着過程よりも脱離過程に着目して、Kelvin 式に基づいて行うべきであるとしている。著者らは Do の指針を採用して、脱離等温線を細孔分布の計算に用いた。いずれの試料でも細孔半径の最大値は 1.87nm である。細孔半径 1.26nm 付近にもピークがある。このピーク付近では HPG1000 の縦軸値が HPG25 も G25 をも凌駕しているが、HPG25, HPG1000, G25 それぞれの全細孔容積は 20.46 , 23.64 , $27.67\text{mm}^3/\text{g}$ である。HPG25 の 1000°C 熱処理によって増加した細孔容積の割合は高々 15% である。この増分だけで比表面積の倍増は説明できない。著者らは、HPG25 が 1000°C の強熱環境下で部分的に劈開²¹⁾を起こしているのではないかと考えている。この考えを支持するデータは今のところ、Fig.7 の H_2O 蒸気吸着等温線だけである。すなわち、測定圧力範囲で HPG1000 の二次吸着等温線と HPG25 の吸着等温線の吸着量が、前者 1 に対し後者 2 の関係になっている。この相対圧領域は単分子層が形成されつつある段階の吸着を表している。従って、 H_2O 分子がプリズム面にしか吸着しない事と、この図の縦軸が N_2 比表面積当たりの吸着量である事を考慮すれば、 1000°C 熱処理によってプリズム面積は殆ど増加していないと推測される。 N_2 はベールサル面にも吸着するので、 N_2 比表面積の倍増はベールサル面積のほぼ倍増によるものであり、それは劈開によって新たに出現したベールサル面の寄与であると考えざるを得ない。

4. 結 論

天然黒鉛を H_2O_2 で液相酸化すると、プリズム面の凹凸が削られて比較的スムーズになる。その結果、比表面積は半減する。その酸化処理済み黒

鉛を 1000°C で熱処理すると、劈開が起こり、新たなベールサル面が出現する。これが黒鉛の比表面積を再び原料黒鉛に近い値にまで回復させる。このような現象は今までの処理では認められなかった事である。液相酸化に独特の現象ではないだろうか。

謝 辞

黒鉛試料の SEM 観察に関しては、岡山理科大学理学部化学科森重国光教授のご厚意に寄るところが大である。ここに感謝の意を表する。また、この研究の一部は第 11 回高専シンポジウムにおいて講演発表したものである。同実行委員会に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) K.Miura, T.Morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 6. Effect of ozone treatment of sample., Langmuir, 10,(1994),807-811.
- 2) K.Miura, H.Yanazawa: Anomalies in standard Gas Adsorption of N_2 and Ar on graphite at 77K ., Carbon, 41, (2003), 151-156.
- 3) 三浦和久, 柳沢寛: 気相酸化処理黒鉛への窒素およびアルゴンの 77 における吸着, 津山工業高等専門学校紀要, 46,(2004),107-112.
- 4) 三浦和久, 柳沢寛: 過酸化水素処理黒鉛への水蒸気, 窒素およびアルゴンの吸着等温, 第 11 回高専シンポジウム(長岡)講演要旨集, (2006), 131.
- 5) T.Morimoto, K.Miura: Adsorption sites for water on graphite. 1. Effect of high temperature of sample., Langmuir, 1,(1985),658-662.
- 6) A.L.McClellan, H.F.Harnsberger: Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces., J.Colloid Interface Sci., 23,(1967), 577-599.
- 7) I.M.K.Ismail: Cross-sectional areas of adsorbed N_2 , Ar, Kr and O_2 on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature., Langmuir, 8,(1992),360-365.
- 8) M.T.Coltharp, N.Hackerman: The surface of a carbon with Sorbed Oxygen on Pyrolysis., J.Phys.Chem., 72,(1968), 1171-1177.
- 9) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller: Adsorption of Gases in multimolecular layers., J.Am.Chem.Soc., 60,(1938),309-319.
- 10) S.J.Gregg, K.S.W.Sing: Adsorption, surface area and porosity, Academic press, London • New York • Paris • San Diego • San Francisco • Sao Paulo • Sydney • Tokyo • Toronto, (1982), 4.
- 11) S.Ross, J.P.Olivier: On physical adsorption, Interscience

- Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York • London • Sydney, (1964), 176.
- 12) D.W.L.Griffiths, W.J.Thomas, P.L.Walker,Jr.: Effect of oxidation on the surface heterogeneity of some graphitized carbons., Carbon, 1,(1964), 515-523.
- 13) P.L.Walker, Jr., J.Janov: Hydrophilic oxygen complexes on activated Graphon., J.Colloid Interface Sci., 28,(1968),419-458.
- 14) T.Morimoto, K.Miura: Adsorption sites for water on graphite. 2. Effect of autoclave treatment of sample., Langmuir, 2,(1986),43-46.
- 15) K.Miura, T.morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 3. Effect of oxidation treatment of sample., Langmuir, 2,(1986),824-828.
- 16) K.Miura, T.morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 4. Chemisorption of water on graphite at room temperature., Langmuir, 4,(1988),1283-1288.
- 17) K.Miura, T.morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 5. Effect of hydrogen treatment of graphite., Langmuir, 7,(1991),374-379.
- 18) J.Hagymassy,Jr., S.Brunauer, R.Sh.Mikhail: Pore structure analysis by water vapor adsorption. 1. t-Curves for water vapor., J.Colloid Interface Sci., 29,(1969),485-491.
- 19) W.Cranston, F.A.inkley: The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms., Adv. In Catalysis, 9,(1957),143-154.
- 20) D.D.Do: Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Imperial College Press, London, (1998)142-143.
- 21) T.Moeller: Inorganic chemistry, an advanced textbook, John Wiley & Sons, Inc., New York,(1967), 667.