

H₂O₂ 処理黒鉛の繰り返し高温処理による Ar 吸着への影響

三浦和久* 柳沢寛**

Influence of Repetition of High-Temperature Treatment of H₂O₂-treated Graphite on Adsorption of Ar.

Kazuhisa Miura* and Hiroshi Yanazawa**

A natural-graphite powder previously oxidized in H₂O₂ aq. soln. was heated under flow of 1 atm Ar at 1000°C repeatedly, and measured volumetrically for its adsorption-desorption isotherms of Ar at -196°C after each heat treatment. It was found that the more often the graphite was heated, the less the amount of Ar adsorbed became. Every sample gave the adsorption isotherm with a remarkable step over the relative pressures from 0.3 to 0.4. And besides, the hysteresis between the adsorption branch and the desorption one did not change in shape through repetition of the heat treatment at 1000°C. These facts are briefly discussed in terms of porosity for the graphite samples.

Key words: natural graphite, treatment in H₂O₂ solution, pyrolysis under Ar flow, Ar adsorption, porosity

1. 緒 言

黒鉛のプリズム面の末端に位置する炭素原子には種々の官能基が結合し、吸着サイトとして働くと共に¹⁻³⁾、それらの内で嵩高くプリズム面から張り出しているものは細孔の形成に関与している⁴⁾。著者らは長年、天然黒鉛表面の官能基の種類と量を変化させ、それへのN₂吸着・脱離等温線を測定し、等温線にはステップやヒステリシス等の吸着異常が現れる事を見出して来た。著者らはこの原因を細孔構造にあると考え、既に幾つかの報告をして来た⁴⁻⁸⁾。

今回、従来用いて来た天然黒鉛を過酸化水素水で液相酸化し、官能基組成を変えた黒鉛試料を得た。これを出発試料としてAr気流下で数回1000°C処理を施し、その都度、-196°CにおいてAr吸着を行っ

た。その結果、興味ある新事実を得たのでここに報告する。

2. 実 験

原試料の天然黒鉛(スリランカ原産、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)をここでも G25⁴⁾と略記する。この G25 を乾燥 N₂ 中、2800°C で 1 時間熱処理後、1 atm の H₂ に 1000°C で 1 時間曝し(HYG25³⁾)、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 HPG25⁹⁾と名付けた。その後、Ar を 50 ml/min の条件下で流しながら 1000°C で 5 時間の熱処理を施し試料 HPG1000-1 を調製した(以後、試料名 HPG1000-N は N 回の Ar 気流中での 1000°C、5 時間処理を経た試料を表す)。

HPG25 の第 1 回目の熱処理では、表面官能基が熱分解し種々の気体となり脱離して来る。いわゆる

原稿受付 平成 19 年 8 月 31 日

*一般科目

**MEMS-CORE

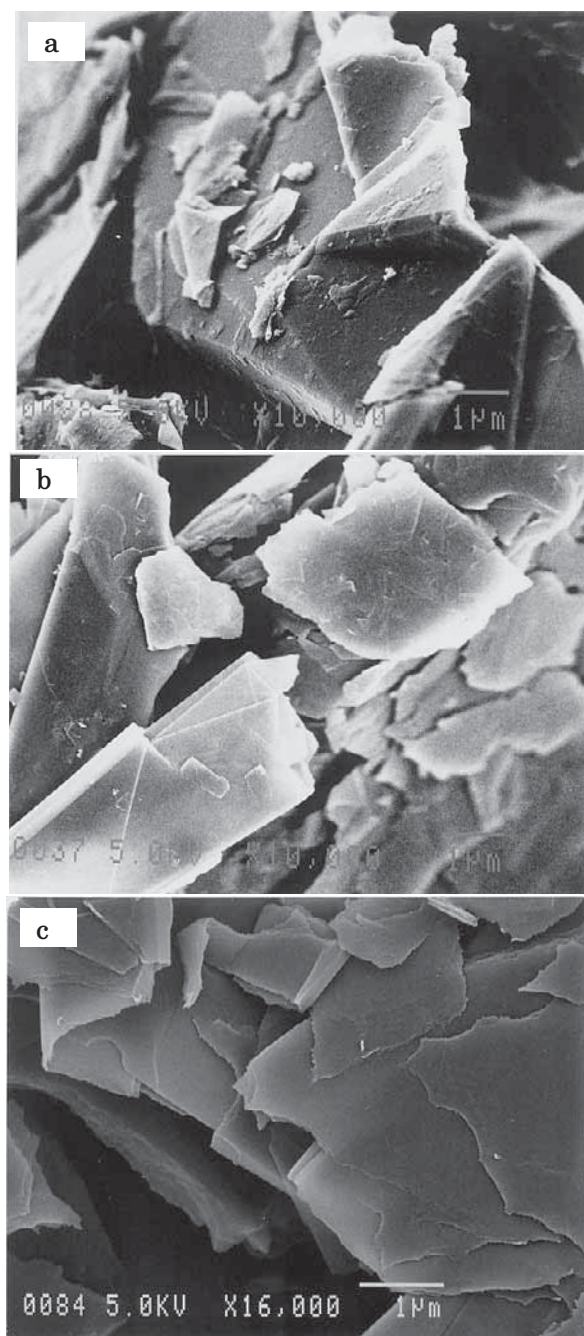


Fig.1 SEM images of graphite samples; a: G25, b: HPG25, c: HPG1000-6. 1μm

昇温脱離であるが、この測定原理ならびに手法の詳細については前報⁹⁾において詳述した。

試料への -196°C における Ar の吸着とそれに続く脱離の測定には日本ベル社製の BEL-SORP 吸着装置を用いた。吸着操作の詳細は前報に記述の通りである^{5,6,8)}。吸着等温線測定において相対圧(X)が約 0.95 近傍に到達したら、脱離操作に入り、 $X=0.05$ 付近まで脱離等温線を測定した。

吸着等温線の相対圧 0.5~0.35 のデータに BET 理論を適用して Ar による比表面積値を求めた。その際の Ar 分子断面積は 0.138nm^2 を用いた¹⁰⁾。

また、黒鉛試料の電子顕微鏡観察は JEOL

JSM-890 型を用い、加速電圧 5kV で行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に試料の SEM 観察イメージを示す。同じ倍率に設定している。原料黒鉛 G25 は明らかにフレーク状である。ベール面とプリズム面とははっきりと区別できる。種々の熱処理を経て HPG25 となっても、この morphology に大きな変化が認められない。それが、 1000°C 処理を 6 回受けた後には、両表面の差異がより際立ち、しかもプリズム面が浸食を受けた様になっている。さらに、HPG25 より粒子が大きくなっている様にも見える。周知の事であるが、プリズム面にはスリット型細孔が存在している。このような変化は液相酸化後の 1000°C 処理の繰り返しで細孔の状況に重大な影響を与えた事を十分に推測させる。

HPG25 を真空下で昇温脱離処理をすれば、 CO_2 と H_2O が放出される⁹⁾。従って HPG25 の表面には液相酸化によって生成された嵩高い表面官能基が存在していると言える。嵩高い官能基とはカルボキシル基やラクトン基、ヒドロキシル基である。しかし、その放出量は黒鉛 1g 当たり CO_2 が 5.13×10^{17} 分子

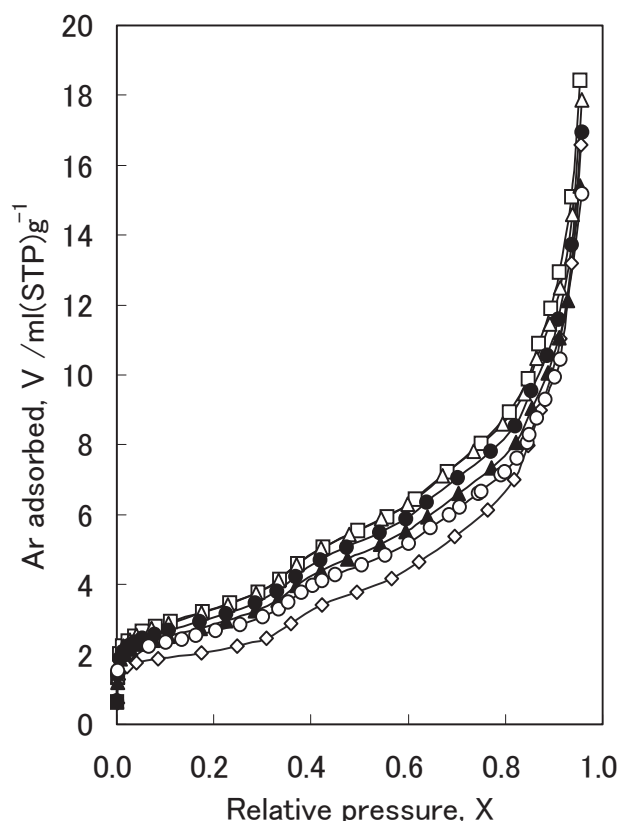


Fig.2 Adsorption isotherms of Ar on graphite samples at -196°C . $\diamond$: HPG25, $\square$: HPG1000-1, $\triangle$: HPG1000-3, $\bullet$: HPG1000-6, $\blacktriangle$: HPG1000-7, $\circ$: HPG1000-9.

であり、H₂O が 1.21×10^{18} 分子である。著者等が今まで扱ってきた黒鉛試料と比較すれば、液相酸化をしたにも拘わらず意外なほど少量である。1000℃ 処理を経ればこれらの官能基は熱分解するため、すべての HPG1000 試料にはこの種の表面官能基は存在しなくなる。これらの含酸素官能基はスリット型細孔の形成に密接に関係している⁴⁾。HPG25 のプリズム面では HPG1000-N 試料に較べて、黒鉛層間の

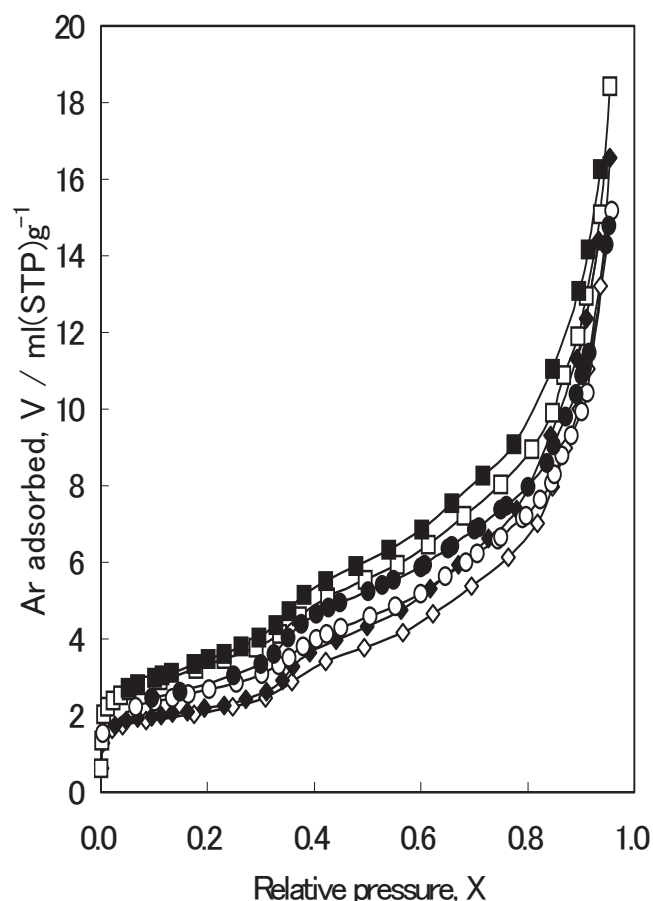


Fig.3 Adsorption-desorption isotherms of Ar on graphite samples at -196°C : $\diamond, \blacklozenge$:HPG25, $\square, \blacksquare$:HPG1000-1, $\circ, \bullet$:HPG1000-9. Open symbols : adsorption, closed ones: desorption.

スリット型細孔の上に表面官能基が張り出し、覆い被さる様に存在している事が十分に考えられる。

Fig.2 は黒鉛への繰り返し 1000℃ 処理が与える液体窒素温度における Ar の吸着等温線への影響を示したものである。吸着等温線は横軸に相対圧(X)を、縦軸に 1g 当たりの試料に吸着する Ar の量を標準状態における体積として表している。HPG25, HPG1000-1 および HPG1000-9 については Fig.3 として脱離等温線も加えて、繰り返し熱処理がヒステリシスに及ぼす影響を示した。

まず、Fig.2 から明らかに、

- ① 低圧域の吸着等温線の概形は Brunauer 等の分類による II 型に属すると思われるが、相対圧が高くなるとステップが現れる階段型でもある事、
- ② 最初の 1000℃ 処理後、 $X < 0.35$ の低圧域の吸着量が 2 倍近くに増大する事、
- ③ すべての等温線において、相対圧 (X) 0.35 ~ 0.40 の間に顕著なステップが現れる事、

が見て取れる。①は、Ar 吸着が活性なサイトから順に生じている事を表している。黒鉛は異方性固体であるから、ベーサル面の末端の集合体であるプリズム面から吸着が起きて行く事は容易に想像できる。②にさらに加えると、HPG1000-1 の吸着等温線は全圧力領域にわたって HPG25 のそれよりも大きく上回っている。上述の様に $X < 0.35$ の低圧域の吸着量は第 1 回目の 1000℃ 処理で倍近く増加しているが、粒子間凝縮が顕著になる高圧部では HPG25 も熱処理済み試料もほぼ同じ吸着量を示す。従って、前報⁶⁾に述べた吸着量増加の原因は劈開にあるとする考えは有効ではなくなった。それよりも、プリズム面の状況、すなわちスリットの開閉、深さや幅がこの様な低圧部に見られる大きな吸着量の差をもたらすと考えた方が妥当と思える。③に関連しては、相対圧 0.4 近傍に現れるステップを著者等は第 2 吸着層の形成過程と捉えている⁴⁻⁹⁾。すなわち、ステップ部分は第 2 層形成過程に相当し、この終了点での吸着量は第 1 層吸着量と 2 層完成点における吸着量を合算したものであると考えている。ステップ終了点吸着量を B 点法と同様の手法⁴⁾で求めて、これを

Table 1 Parameters calculated from the adsorption isotherms of Ar on graphite samples at -196°C .

Sample	C_c	$V_m / \text{ml}(\text{STP})\text{g}^{-1}$	$\Sigma / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	C	V_{step} / V_m
HPG25	0.9999	1.701	6.31	1536	1.93
HPG1000-1	1.0000	2.700	10.01	261	1.87
HPG1000-3	1.0000	2.686	9.96	287	1.90
HPG1000-6	1.0000	2.496	9.26	270	1.90
HPG1000-7	1.0000	2.325	8.62	299	1.93
HPG1000-9	1.0000	2.168	8.04	306	1.91

単分子吸着量(第1層吸着量)で割る。もし我々の考え通りならば、この値はほぼ2となるであろう。この値の意味については、以下で取りあげる。

次に、Fig.3 から明らかな事は、1000℃処理を繰り返すとヒステリシスの幅が大きくなるという事実である。いずれの試料においても吸着過程での最終到達圧は同じ $X=0.95$ にセットしているので、ヒステリシスの幅の大小は相互に比較できる。

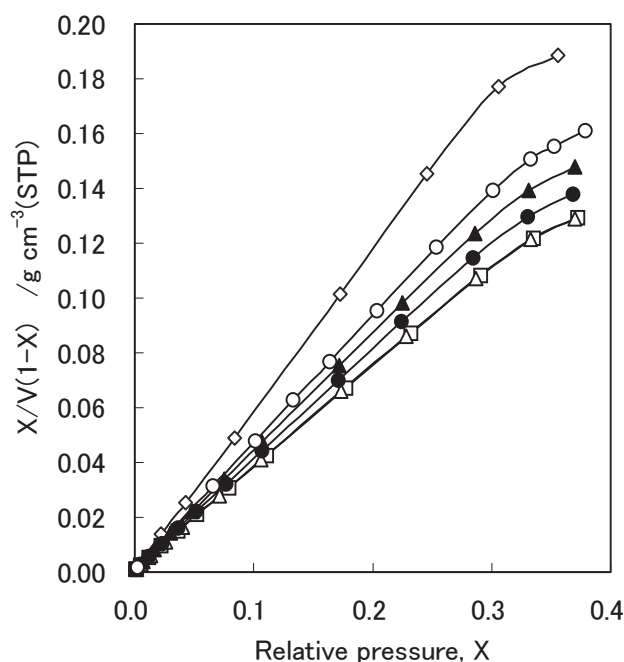


Fig.4 BET plots of Ar on graphite samples at -196°C . $\diamond$:HPG25, $\square$:HPG1000-1, $\triangle$:HPG1000-3, $\bullet$: HPG1000-6, $\blacktriangle$:HPG1000-7, $\circ$:HPG1000-9.

Fig.4 は、Fig.2 に示した各吸着等温線に BET 理論を適用して得た所謂 BET プロットである。この図から $X<0.3$ の領域では各試料の測定点は良い直線性を示していることが見て取れる。

Table 1 は BET 理論に基づいて厳密に計算した吸着パラメーターの一覧である。

まず、 C_c は BET プロットの相関係数である。この値が 1.0000 に近いほど直線性が良いことを示している。 $C_c=1.0000$ は測定点が一直線上にある事を意味し、BET 理論に最も適合しているという事である。いずれの試料の場合も、最適合領域の相対圧は BET 式が成立すると言われている 0.05 から 0.35 の間に含まれている。

V_m は BET プロットから求めた単分子吸着量であり、それから算出した比表面積が Σ である。 C は BET 式中の C 値である。 C 値は HPG 試料表面と Ar の第 1 吸着層との相互作用の大きさに比例する。HPG 試料の場合も、前報と同様^{4,8)}、 V_m が小さくなるに従い、 C 値は逆に大きくなっている。

また、 V_{step}/V_m 値は、相対圧 0.3~0.4 に認められるステップ終了点の吸着量、 V_{step} を V_m で割って得た商である⁴⁾。この値は、上の様な変動傾向の中にあって、約 1.9 でほぼ一定している。

今までに、同種のステップを持つ多くの吸着等温線について、この種の値を計算してきたが、2.08⁸⁾ が最大値で、2 を大きく越えることはなかった。いま、この値がほぼ一定である事は、HPG 試料上への第 1 吸着層と第 2 吸着層の吸着 Ar 分子の詰まり具合が、1000℃処理を経ているか否かに拘わらず、変わらないという事を示唆している。

これら 3 つの図と Table1 にまとめたデータから、次の事が言えよう。まず、比表面積の倍増は、1000℃熱処理を行うと表面官能基が熱分解し、プリズム面にあるスリット型細孔が開き、その結果プリズム面の凹凸が熱処理前よりも著しくなる事を示唆する。次に、1000℃処理を経るごとに、 V_m 値が減少し、 C 値が大きくなる事から、スリット壁と吸着した Ar 分子との相互作用が大きくなる、換言すれば、相互接触が密になる。この事はヒステリシス幅の増加も支持する。すなわち、黒鉛表面との相互作用が強まれば、吸着分子のポテンシャルがそれだけ安定になっていることを意味し、脱離が生じにくくなるわけである。

同時に、1000℃を何度も経る間に、細孔の入り口付近を形成する、不安定な末端炭素原子が熱振動で外れて行き、細孔が徐々に浅くなる。すなわち、熱処理によって細孔が破壊されて行く。著者等は、結局、この様にして比表面積は減少して行くと考えている。

5. 結 論

繰り返し 1000℃処理による Ar 吸着量の大きな減少傾向はスリット型細孔の縁からの崩壊が原因と考えられる。1000℃処理を経た黒鉛試料では嵩高い含酸素表面官能基がないため、プリズム面の物理的な凹凸すなわち細孔の形状の変化という物理的な要素の方が吸着能に大きな影響を持つことが分かった。

謝 辞

電子顕微鏡観察において、岡山理科大学理学部化学科の森重国光教授に多大のご助力を賜った。ここに謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) T.morimoto, K.Miura: Adsorption sites for water on graphite. 1 . Effect of high temperature treatment of sample., Langmuir,1,(1985), 658–662.
- 2) K.Miura, T.morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 4. Chemisorption of water on graphite at room temperature., Langmuir, 4,(1988), 1283–1288.
- 3) K.Miura, T.morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 5. Effect of hydrogen treatment of graphite., Langmuir, 7,(1991), 374–379.
- 4) K.Miura, H.Yanazawa: Anomalies in standard gas adsorption isotherms of N₂ and Ar on graphite at 77K., Carbon, 41,(2003),151-156.
- 5) 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 77K における吸着, 津山工業高等専門学校紀要, 46,(2004), 107– 112.
- 6) 三浦和久, 柳沢寛: 過酸化水素処理黒鉛への水, 窒素およびアルゴンの吸着, 津山工業高等専門学校紀要, 48,(2006), 85– 90.
- 7) 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線, 第 11 回高専シンポジウム(長岡)講演要旨集,(2006), 131.
- 8) K.Miura, H.Yanazawa, K.Nakai: The effect of burn-off on the adsorp-adsorption of N₂ and Ar on a natural graphite., Adsorption, accepted.
- 9) 三浦和久, 柳沢寛: 黒鉛の繰り返し高温処理と N₂ 吸着等温線の形状変化, 第 12 回高専シンポジウム(沼津)講演要旨集,(2007),101.
- 10) I.M.K.Ismail: Cross-sectional areas of adsorbed N₂, Ar, Kr and O₂ on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature., Langmuir, 8,(1992), 360–365.

