

H₂O₂酸化黒鉛のN₂吸着等温線に及ぼす繰り返し1000°C処理の影響

三浦和久*・柳沢寛**

Influence of repetitive 1000°C-treatment on N₂ adsorption onto H₂O₂-oxidized graphite.

Kazuhisa MIURA* and Hiroshi YANAZAWA**

Powdery sample of Sri-Lankan graphite pre-oxidized in H₂O₂ aq.soln. was heated at 1000°C under flow of 1 atm N₂ repeatedly, and measured volumetrically for its adsorption-desorption isotherms of N₂ at -196°C after each heat treatment. It was found that, with increasing frequency of such treatment, the adsorption isotherm shifted downward, and the hysteresis between adsorption and desorption appeared smaller. Besides, the cycle of heating at 1000°C did not eradicate a subtle step over the relative pressures from 0.3 to 0.4. These facts are discussed briefly in terms of porosity present on the graphite.

Key words: natural graphite, treatment in H₂O₂ solution, collapse of mesopore, N₂ adsorption

1. 諸 言

結晶性の良い天然黒鉛粉末への窒素やアルゴンの吸着等温線は基本的には Brunauer 分類¹⁾のII型に属するが、相対圧(X)0.4 付近に小さいが明確なステップが現れる事²⁾,そして脱離等温線は高相対圧域から吸着等温線に一致せず, X=0.4 近傍に至るまでの広い圧力範囲でヒステリシスを示す事²⁾などが認められている。特に、ヒステリシスのこの種の形状は、Doによれば、スリット型細孔に起因する³⁾。

著者らは天然黒鉛を酸化し、それを吸着媒とした窒素吸着を長年行って来ている。気相酸化した天然黒鉛については既に報告した⁴⁾。液相酸化黒鉛についても既に報告を行って来ているが⁵⁾,ここ2,3年は、それまでに触れていなかった1000°Cという高温での繰り返し熱処理が標準的なガス吸着にどのような効果を及ぼすのかに重点を置いて、研究を行って

いる。前報⁶⁾では、吸着質にアルゴンを選び、その効果を調べた。今回、アルゴンに替わって、窒素を用いて吸着・脱離等温線を測定した。その結果、興味ある知見を得た⁷⁾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)を今までの一連の研究におけるのと同様に、ここでも G25⁸⁾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(HYG25⁹⁾), 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^{5,7)}と名付けた。その後、N₂ 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 N₂ 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

原稿受付 平成 20 年 8 月 26 日

*一般科目

**MEMS-CORE

熱分解し種々の気体となり脱離して来る。発生気体量は極めて少量であり、細かい議論を避けるため、このデータは本報には記載していない。

試料への -196°C における N_2 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⁴⁾。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 $X=0.05\sim 0.20$ のデータにBET理論¹⁰⁾を適用して N_2 による比表面積値を求めた。その際の N_2 分子断面積は 0.162nm^2 を用いた¹¹⁾。

3. 結果と考察

Fig.1 は窒素の低圧域の吸着等温線である。横軸は相対圧 X であり、縦軸は吸着量 V を、単位質量当たりの試料に吸着した窒素の標準状態での体積で表している。同一の試料を繰り返し 1000°C 熱処理し、その都度、吸着等温線を $X=0.95$ 付近まで測定したが、ここに示すものは、その一部分である。低圧域の吸着等温線からは、第1吸着層に関する種々の知見が得られる。その意味で極めて重要である。図から明らかな様に、吸着等温線の形状はBrunauer分類¹⁾のII型に属する。しかし、よく見ると、いずれの等温線でも $X=0.2$ の付近で吸着量がそれまでの増加割合より大きくなっている事が分かる。この辺りで吸着のメカニズムが変化していると考えられる。

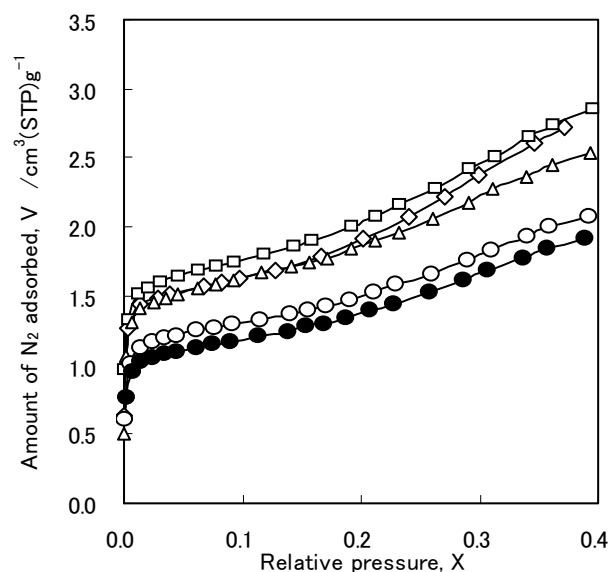


Fig.1 Adsorption isotherms of N_2 at -196°C on H_2O_2 -preoxidized graphite ignited at 1000°C repetitively. $\diamond$:HPG25, $\square$:HPG1000-1, $\triangle$:HPG1000-2, $\circ$:HPG1000-4, $\bullet$:HPG1000-5

黒鉛は異方性表面を持つ吸着媒である。この一種の不連続点は二つの表面すなわちプリズム面とベール面の存在と密接に関係している様に思える。

HPG25を 1000°C 処理すると、 N_2 吸着量が増加している。表面への N_2 分子の衝突頻度が同じであるにも拘わらず、 1000°C 処理後は表面に捕獲される分子数が多いという事である。黒鉛には、無定型炭素程ではないが、表面官能基が存在する。液相酸化後といえども少量存在する。それが、 1000°C 強熱によって熱分解し、その跡が細孔になるか、あるいは細孔を開くような事になり、その新たに開けた表面に吸着が起きると解釈できる。しかし、大変興味ある事には、この温度での強熱を繰り返すと、徐々に、 N_2 吸着量が減少して行く。

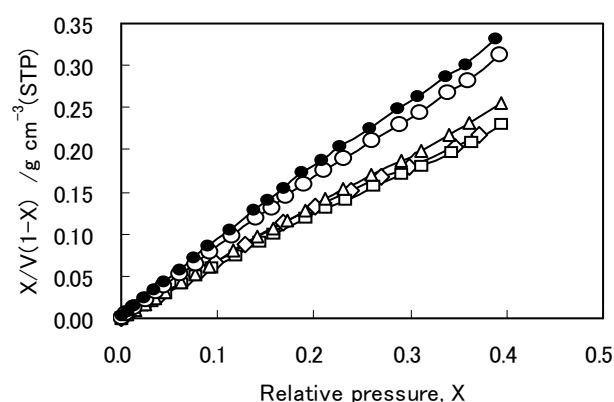


Fig.2 BET plot for N_2 adsorption isotherm at -196°C on the H_2O_2 -preoxidized graphite ignited at 1000°C repetitively. $\diamond$:HPG25, $\square$:HPG1000-1, $\triangle$:HPG1000-2, $\circ$:HPG1000-4, $\bullet$:HPG1000-5

Fig.2 は N_2 吸着等温線から得たBETプロットである。 $X=0.2$ でプロットは下に折れ曲がっている。BET法では、多くの吸着媒について、相対圧が $0.05\sim 0.35$ の範囲で直線性が成り立つと言われている。実際、著者らが今までに取り扱ってきた、他の試料、すなわち、酸化銅や酸化亜鉛などの金属酸化物、ガラス粉末、備前土、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、活性炭などにおいては、その通りであった。しかし、この天然黒鉛およびこれをモディファイした試料については非常に面白い事に、どのBETプロットも $X=0.2$ 付近で下に折れ曲がり、結局二本の直線が上記の相対圧範囲から得られるという事が分かった。

著者らは、前報²⁾で述べた理由によって、低圧域の直線が比表面積を与えていると考えているので、今回もその様に計算した。その結果は**Table 1**に示す。なお、プロットの折れ曲がり点は上に述べた吸着等温線の不連続点に相当する。吸着分子の配向などが関係すると考えられるが、現有の装置では追求できない。

Fig.3 にはこの 1000℃強熱がヒステリシスに及ぼす影響を示す. HPG25 では比較的大きなヒステリ

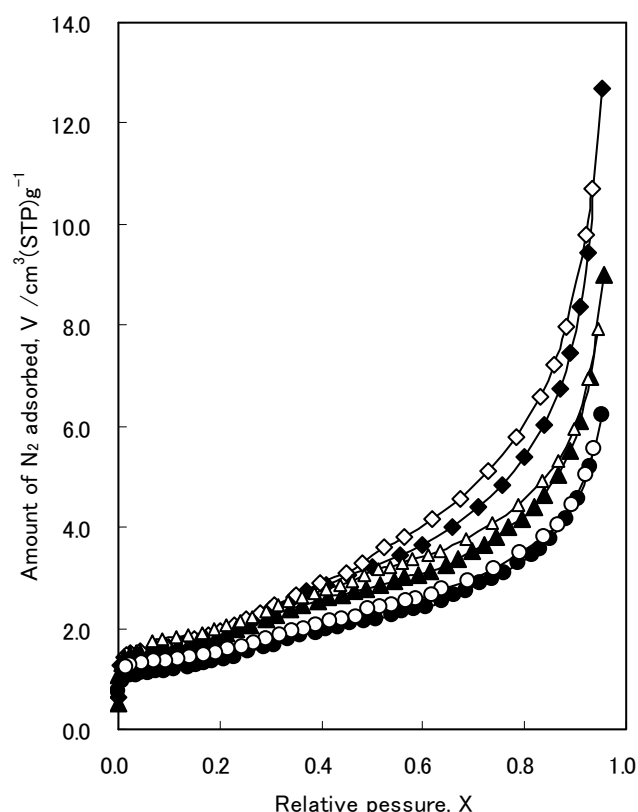


Fig.3 Adsorption isotherm of N₂ at -196°C on H₂O₂-preoxidized graphite ignited at 1000°C repetitively. Closed mark:adsorption, open one:desorption. ◆, ◇ :HPG25, ▲, △ :HPG1000-2, ●, ○:HPG1000-5

シスを示していたが, 1000℃強熱を繰り返すに従い, ヒステリシスは小さくなっていった. 細孔が強熱によって破壊され, 徐々に浅くなっていく過程が表されている. ここで, 前報⁶⁾と比較すると奇妙な事に気づく. それは, アルゴン吸着の場合, 強熱回数に拘わらずヒステリシスにそれほど大きな変化は認められなかったという事実である. 一般に, ヒステリシスの原因は細孔に在ると考えられている. 同一の吸着質を一貫して用い, 吸着媒の細孔分布を変えたときには, そのヒステリシスの大小で細孔に関する情報をそれなりに得る事ができよう. しかし, 吸着質を変えると, 吸着質自身の物性たとえば誘電率などによって同一吸着媒が示すヒステリシスの形は大きく変わると考えられる. この意味で, 著者らは, この結果を前報のアルゴンのデータと直ちに比較する事はできないと考えている.

Table 1 は吸着等温線から評価したパラメータの一覧である. Σ は BET プロットから求めた試料の比表面積, C とは BET 理論式中の吸着エネルギー

Table 1 Values for specific surface area, C of BET, and ratio of V_{step}/V_m .

sample	$\Sigma / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C	V_{step}/V_m
HPG25	6.48	871	1.87
HPG1000-1	7.06	518	1.78
HPG1000-2	6.47	781	1.77
HPG1000-4	5.20	689	1.69
HPG1000-5	4.75	543	1.85

に関する値で, 黒鉛の裸の表面と吸着 N₂ 分子との相互作用の強さを表す. 表面が, 強熱されることによって窒素に対する親和性を徐々に失って来ていると言えそうである. また, V_{step}/V_m とは, **Fig.3** から明らかなように, $X=0.4$ 付近に現れたステップの完了点の吸着量 V_{step} と, BET 法で得られた単分子吸着量 V_m の比である. 著者らは, これが第 2 層吸着量と第 1 層吸着量との比であると考えている^{2,4,7)}. いくらかばらついてはいるものの, この比は 1.8 であると見積もれる. 第 2 層目は第 1 層目ほど密には N₂ 分子が詰まっていない事, 換言すれば, 単分子層を形成中の N₂ 分子が侵入できる位の直径を持つ細孔が黒鉛上に在るが, その細孔には第 2 層目の N₂ 分子が完全に入れない事, そして, その状況は繰り返し強熱によっても殆ど影響されない事を示唆する.

繰り返し強熱が黒鉛の細孔分布にどのような影響を与えたのかを **Fig.4** に示す. これは Cranston-Inkley 法¹²⁾によってメソ型細孔(以下, メソポアと記す)の分布を求めたものである. 基になるデータは吸着

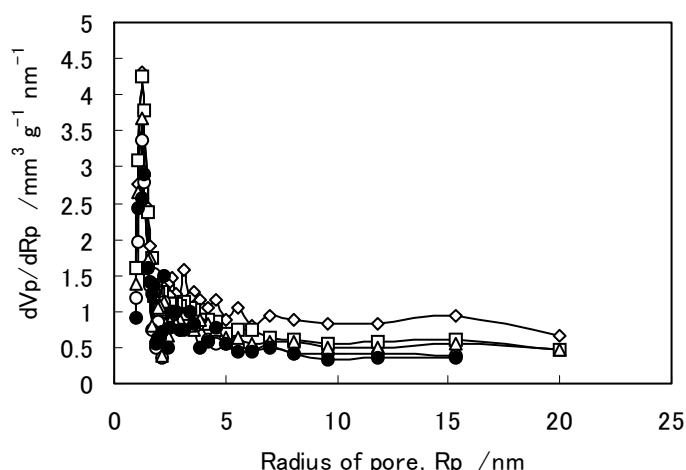


Fig.4 Pore size distributions of H₂O₂-preoxidized graphite ignited at 1000°C repetitively. ◇:HPG25, □:HPG1000-1, △:HPG1000-2, ○:HPG1000-4, ●:HPG1000-5

等温線である. 横軸には細孔半径 R_p をとっている. $R_p > 1.0 \text{ nm}$ の細孔がメソポアである. $R_p < 1.0 \text{ nm}$ のものはマイクロポアと呼ばれる. Cranston-Inkley 法はメソポアの評価をする手法である. 縦軸には細

孔容積の半径による変化率をとっている。この値が小さくなれば、その半径のメソポアが数を減らしたという事である。

この黒鉛試料上では半径 1.21nm と 2.38nm を持つ細孔が優勢である事がまず分かる。第 1 回目の 1000℃強熱で、上にも述べた様に、細孔の深さは増し、その容積は増加するものの、その後の繰り返し強熱で、細孔容積は徐々に減少している。細孔の半径は殆ど影響を受けていないが、細孔容積の方は 5 回目の強熱後は顕著に減少し、黒鉛表面の平滑化が進んでいる事が分かる。

4. 結 論

1000℃における反復強熱によって過酸化水素水で液相酸化した天然黒鉛への窒素の吸着量は漸減した。窒素の吸着サイトであるメソポアが崩壊したためと考えられる。メソポアの内壁は窒素に対して活性な吸着サイトである。従って、繰り返し 1000℃強熱はこの黒鉛が提供する吸着場の均一性を上げたと言える。

参 考 文 献

- 1) S.J.Gregg, K.S.W.Sing: Adsorption, surface area and porosity, 2nd Ed., London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, (1982), 3-12.
- 2) K.Miura, H.Yanazawa: Anomalies in standard gas adsorption of N₂ and Ar on graphite at 77K., Carbon, 41, (2003), 151-156.
- 3) D.D.Do: Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Imperial College Press, London, (1998), 142-154.
- 4) K.Miura, H.Yanazawa, K.Nakai: The effect of burn-off on the adsorption of N₂ and Ar on a natural graphite., Adsorption, 13, (2007), 139-147.
- 5) 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.
- 6) 三浦和久, 柳沢寛: H₂O₂ 処理黒鉛の繰り返し高温処理による Ar 吸着への影響, 津山工業高等専門学校紀要, 49,(2007), 73-77.
- 7) 三浦和久, 柳沢寛: 過酸化水素処理済み黒鉛の N₂ 吸着に及ぼす繰り返し高温処理の効果, 日本化学会第 88 春期年会 (2008)講演予稿集,(2008), 3K3-45.
- 8) T.Morimoto, K.Miura: Adsorption sites for water on graphite.1. Effect of high temperature treatment of sample, Langmuir, 1, (1985), 658-662.
- 9) K.Miura, T.Morimoto: Adsorption sites for water on graphite.5. Effect of hydrogen treatment of graphite., Langmuir, 7, (1991), 374-379.
- 10) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers., J.Am.Chem.Soc., 60, (1938), 309-319.
- 11) 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.
- 12) W.Cranston, F.A.Inkley: The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms., Adv. in Catalysis, 9, (1957), 143-154.