

黒鉛への水の吸着

三浦和久*

Adsorption of water onto graphite

Kazuhisa MIURA*

The adsorption site for water on graphite was investigated by measuring the adsorption isotherms of water, the surface gas contents and the amounts of the acidic surface oxides. As a result, it is found that a pair of surface oxides which can evolve CO_2 and H_2O simultaneously by pyrolysis is the most active site and that that of surface oxides which can expell only H_2O by the pyrolysis is the second one. The CO -desorbing oxides are also found to work cooperatively with two pairs of oxides mentioned above.

The chemisorption of H_2O onto graphite was also studied by repeating the 1000°C pyrolysis and the adsorption of water at room temperature alternately. The result shows that water gets chemisorbed onto graphite over the whole pressure range even at room temperature and that at the same time the micropore filling of water proceeds in the slit-shaped pores which were formed by the pyrolysis.

1 緒言

カーボンの黒鉛層の末端(10 $\bar{1}0$)面あるいは(11 $\bar{2}0$)面に在る炭素原子には種々の表面官能基が結合している。この中で酸素を含むものは表面酸化物と呼ばれ、カルボニル基、フェノール性水酸基、ラクトン基、カルボキシ基等があるとされている^{1,2)}。これらの表面酸化物は水の吸着の際に物理吸着サイトとして働くと言われている³⁻⁷⁾。McDermotとArnellはいくつかのcharcoalへの水の初期吸着サイトはその表面酸化物中の酸素原子であると言い³⁾、Puri等は二酸化炭素を放出できる様な化学種としてcharcoal表面に結合している酸素原子の数が増えればその水吸着能力が高くなると報告している⁴⁾。WalkerとJanovに拠れば、Graphon上に吸着した水の量は化学吸着酸素に覆われた部分の表面積に比例する⁵⁾。また、Barton等はpolyvinylidene chrolide carbonへの水の初期吸着サイトは一酸化炭素を分解放出する様な表面酸化物であると結論し⁶⁾、Stoeckli等は種々のcharcoal上の水の初期吸着中心はカルボニル基であると示唆している⁷⁾。この様に、水と相互作用をする表面酸化物種は、用いられたカーボン試料によって異なり、従って、水の吸着サイトに関する知見は充分なものとは言えなかった。

一方、水のカーボンへの化学吸着に関しては若干の報告があるに過ぎない。即ち、Pierce等は 80°C で水蒸気に露出されたGraphon表面への水吸着量が露出されてない表面への水吸着量より大きいと言う事実に基づき、Graphon表面と水分子との反応によって表面錯体が形成されると主張し⁸⁾、また、Smith等は 25°C から 200°C の温度範囲でのカーボンと水との反応生成物が水素と表面酸素錯体であり、その錯体は分解して二酸化炭素と一酸化炭素を生成すると考えている⁹⁾。YangとDuanは 700°C 付近における黒鉛上でのetch pitの成長速度とそのconformationの変化を透過電子顕微鏡を用いて調べ、水分子は黒鉛の(10 $\bar{1}0$)表面に解離吸着すると結論している¹⁰⁾。これらの研究は比較的低温における水の表面酸素錯体への、あるいは高温における裸の黒鉛表面への化学吸着を取り扱ったものである。室温における黒鉛への水の化学吸着は未だ研究されていない。

本研究では、天然黒鉛を試料にして、水吸着等温線の測定、気体含有量の測定および選択的中和法による表面酸化物の定量^{1,11,12)}を行い、水の物理吸着ならびに化学吸着のサイトに関する知見を深める。

2 実験

2.1 試料

ここで用いられた黒鉛試料は日本黒鉛K.K.から供給さ

* 一般科目

平成5年8月26日受理

れた黒鉛ACPで、スリランカ原産である。日本黒鉛の成分表によれば、ACPは純度99.5%、0.5%の灰分を含み、その粒度は直径1~30 μm である。この黒鉛を C_6H_6 で6日間抽出の後、25°Cにて 10^{-5} Torr(1Torr=133.3Pa)で脱ガスして、出発試料とした。この出発試料をGと名付ける。

更に、黒鉛Gを全圧1気圧の、酸素と約24Torrの水蒸気の混合気体中で600°Cにおいて部分燃焼した。燃焼は回転石英管内で行い、混合気体の流量は16 mL/min とした。約7時間で20%の質量減少をみた。この気相酸化黒鉛をOGと名付ける。なお、走査電顕観察にはJEOL JSM-35型電子顕微鏡を用いた。

2.2 G試料への水吸着等温線の測定と同試料の熱処理

G25、即ち25°C、 10^{-5} Torrで脱気された出発試料であるが、このものへの水の一次吸着等温線を25°Cで相対圧0.8近傍まで測定した後、表面水和を充分に行うために25°Cで48時間、G25試料を飽和水蒸気に露出した。この様に水和した試料を先と同条件下で脱気し、10、18および25°Cで水の二次吸着等温線を測定した。次に、G25を100°C間隔で室温から700°Cまで真空下で加熱した。この過程の間、試料を各温度に5時間保持し、脱離してきた気体を分析のため液体窒素温度にトラップした(気体分析については後述)。

この様に700°Cで処理した黒鉛試料、即ちG700に前と同様の手順で水の一次と二次の吸着を行い両等温線を得た。その後、G700を100°C間隔で室温から1000°Cまで真空下で加熱し、その際に各温度で発生した気体は前と同様に分析した。次に、この1000°C処理黒鉛、G1000、に対して前と同様に水の一次と二次の吸着等温線を測定した。吸着測定完了後、再びG1000の室温から1000°Cまでの逐次昇温脱離分析を行った。

吸着平衡は、G25の一次およびすべての試料の二次吸着測定においては30分で、一方、G700とG1000の一次吸着測定では1時間以上かかって達成された。吸着測定にはオイルマンメーターを備えた通常の容量法装置を用いた。

2.3 OG1000への水吸着等温線の測定

気相酸化処理黒鉛OGを100°C間隔で室温から1000°Cまで逐次昇温脱離して得たOG1000に25°Cで所定の相対圧まで水を吸着させた。その後、先と同様の手順で1000°Cまで逐次昇温脱離を行い、発生した気体の分析を行った。この水吸着-逐次昇温脱離分析の測定サイクルを繰り返し行った。吸着測定するとき、各doseでの平衡達成に要する時間も記録した。この測定は黒鉛への水の化学吸着を調べるために行ったものである。

2.4 比表面積の測定

水和試料の脱気あるいは熱処理の直後に試料のBET比

表面積を窒素を用いて測定した。その際、77Kにおける窒素の分子断面積は 0.162nm^2 ¹³⁾とした。

2.5 気体分析

真空中で黒鉛試料を加熱すると放出される気体の分析を予めガスクロマトグラフィーとマススペクトロメトリーを用いて行った。その結果、放出気体は H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 および CH_4 からなることが分かった。そこで、室温から1000°Cまで100度おきに約10gの試料を加熱する事で放出される気体を二段トラップ法¹⁴⁾で定量した。先ず、全放出気体を容量法的に定量し、続いて-196°Cに冷却し、凝縮しない気体をガスクロマトグラフィーで分析した。このガスクロ分析によって CO と H_2 の量を決定できる。非凝縮性気体に含まれる CH_4 の量は、非凝縮性気体全量から CO と H_2 の量を差し引いて算出する。一方、凝縮性気体の全量、即ち CO_2 と H_2O の合量は室温での再蒸発の後に容量法的に測定した。-78°Cに気体を冷却した後それを-78°Cで真空引きすると、あとには固体の H_2O のみ残る。その量は室温での再蒸発を経て容量法的に測定した。この様に、結局 CO_2 の量は CO_2 と H_2O の合量から H_2O 量を差し引いて得られる。

酸性表面酸化物¹⁵⁾が四種類の塩基、 NaOC_2H_5 、 NaOH 、 Na_2CO_3 および NaHCO_3 との反応によって定量された^{1,11,12)}。各試料10gを50 cm^3 の塩基溶液中で攪拌した後、遠心分離にかけてその上澄みを取り標準塩酸で電導度法に拠って滴定した。 NaOC_2H_5 と酸性表面酸化物との反応の平衡達成には約100時間、 NaOH では約50時間をそして Na_2CO_3 と NaHCO_3 では約24時間を要した¹⁷⁾。使用した塩基の濃度は0.005~0.2Mであった。黒鉛のサンプリングによる滴定誤差は NaHCO_3 で $\pm 0.3\%$ 、更に、 Na_2CO_3 で $\pm 1.8\%$ 、 NaOH で $\pm 2.9\%$ 、 NaOC_2H_5 で $\pm 10.3\%$ に及んだ。

3 結果と考察

3.1 物理吸着に関して

黒鉛の結晶構造をFig.1に示す。炭素原子(図中、黒丸)が相互に sp^2 混成軌道を使った共有結合によって二次元巨大分子を形成し、この巨大分子がvan der Waals力で相互にゆるく結び付けられてABABB...と表される積層構造を持つのが通常の黒鉛である。Fig.1には、その黒鉛をc軸方向から見たモデル、また、斜め上から眺めたモデルも示してある。c軸と直交する表面をベーサル面、二次元巨大分子の末端によって形成されている表面をプリズム面と呼んでいる。プリズム面に在る末端炭素原子に種々の表面官能基即ち表面化合物が結合して、その炭素原子の原子価を充足している。この表面化合物の内、含酸素化合物が水の吸

着と密接に関係する表面酸化物である。

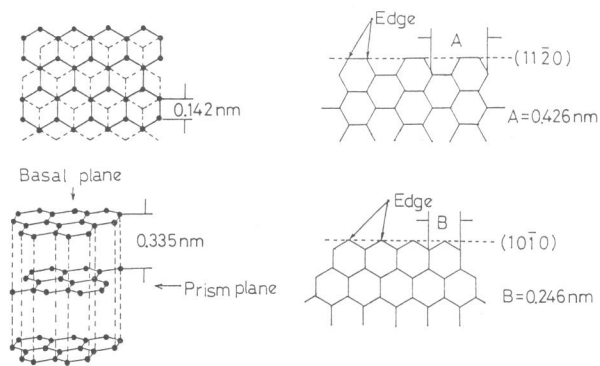


Fig.1 Structure of graphite. ●: carbon atom.

G 試料の走査電顕写真をFig.2に示す。これによると、高温処理で黒鉛の形状はサブミクロ的に変化しない事が分かる。

Fig.3にG 試料への水の吸着等温線を示す。吸着量は N_2 吸着から評価した比表面積 1 nm^2 当たりの水分子数で表してある。この図から次の事が分かる。即ち、G25の一次と二次の吸着等温線は互いに一致するが、G700とG1000のそれ等は異なる。G700では、二次吸着等温線は一次の上に位置する。また、G1000の一次吸着等温線は二次よりもずっと上に位置する。そしてその形は不規則に変化している。即ち、最初、吸着量は平衡圧 0.3Torr まで直線的に増加する。そこでの吸着平衡の達成には約40分を要する。その後、等温線はゆっくり上昇し、そこでの平衡には1~2時間を要する。最後に、平衡圧 12Torr 付近で吸着量の異常な増加が見られる。結局、G1000の一次吸着等温線にはふたつのステップが現れた。一方、二次吸着等温線の形は、熱処理温度が高くなると、Brunauer分類¹⁶⁾のII型からIII型に変わ

る。水の単分子吸着量 V_m も減少する。この事実は熱処理が黒鉛の表面を疎水化する事を意味している。ところで、二次吸着等温線はその再現性が良好な事から物理吸着等温線である。

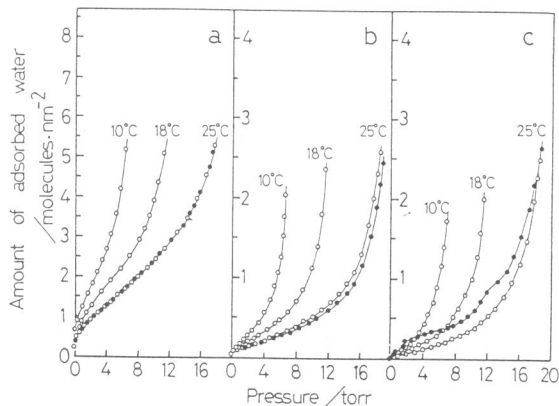


Fig.3 Adsorption isotherm of water on graphite. a: G25, b: G700, c: G1000. ●: first adsorption isotherm, ○: second one.

Fig.4は水の二次吸着後のG25試料から脱離した気体のヒストグラムである。ここで、気体量は 1 nm^3 当たりの分子数で表してある。この図から、G25から放出された気体の累積量は $H_2 > CO > H_2O \approx CO_2 > CH_4$ の順に減少する事が分かる。これに加えて、G25の H_2O のヒストグラムは $100 \sim 300^\circ\text{C}$ と $500 \sim 600^\circ\text{C}$ でそれぞれピークを持っている。 CO_2 も $200 \sim 300^\circ\text{C}$ と $500 \sim 600^\circ\text{C}$ にそれぞれピークを持っている。 CH_4 は $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲に幅広い脱離ピークを示す。これらの三種の気体は 800°C 以上の高温では発生しなくなる。一方、 CO は $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で大きなピークを示し、 1000°C 以上ですら脱離し続ける様に見える。 H_2 は 700°C まで脱離せず、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ でピークを示す。BartonとHarri-

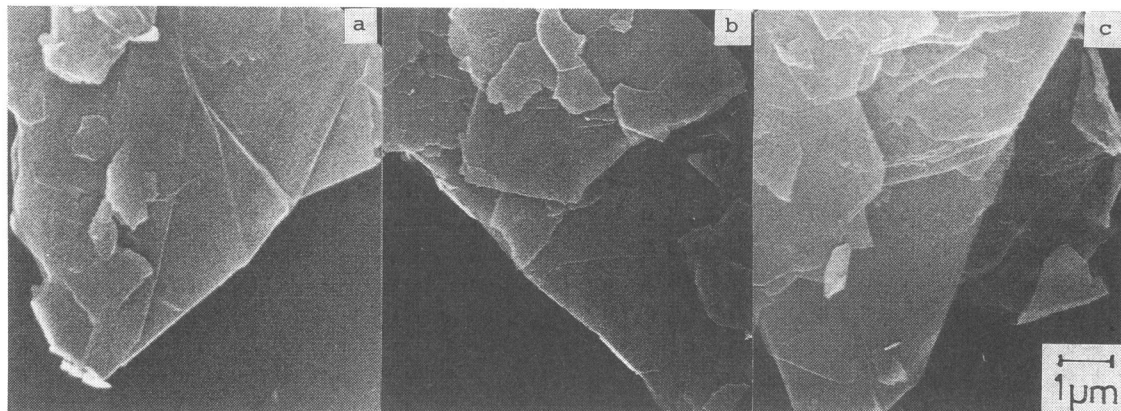


Fig.2 Scanning electron micrographs of graphite: (a) G25; (b) G700; (c) G1000.

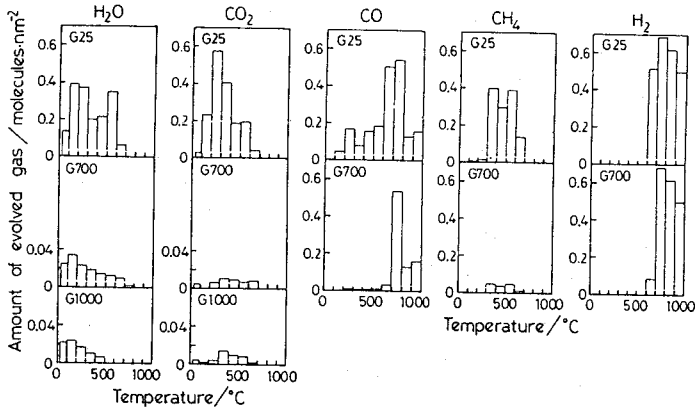


Fig.4 Amount of gas evolved from graphite when heated at every 100°C interval of rising temperature. Integrated amounts of CO, CH₄, and H₂ evolved from G1000 were found to be 0.117, 0.107, and 0.229 molecules/nm², respectively.

sonはマスマスペクトロメーターによる測定から、真空中で黒鉛を加熱していると、H₂、CO、CO₂およびH₂Oが発生する事を確認した¹⁷⁾が、G試料はこれらの四種類の気体の外に多量のCH₄を脱離する事がわかった。

水蒸気に露出されたG700およびG1000試料を前処理温度以下の温度で再度熱処理すると、これらの五種類の気体が少量検出された。この事実は予め熱処理した試料を水蒸気に露出すると少量の表面化合物が再生される事を示唆する。

Table 1 には、水の二次吸着等温線にBET理論を適用して求めた単分子吸着量V_mと表面気体含有量を挙げた。後者は括弧の外に示した値であって、室温から1000°Cまでに放出される気体の量を合計したものである。括弧の中の値は前処理温度から1000°Cまでで放出された気体の総量である。上に述べたように、高温処理試料を室温で水蒸気に露出すると、少量の表面化合物が再生される。再生された化合物が熱分解して放出する気体の量も定量した。これを括弧の中の値に加えて括弧の外の値を得た。表面気体含有量は二次吸着等温線の測定時に表面に在る表面化合物に由来するものである。ところで、水蒸気への露出によって再生した化合物量は前処理温度および気体種に依存している。即ち、処理温度が高くなると、H₂O、CO₂およびCH₄の増加分は減少し、一方、COとH₂のそれらは増加する。

異なった温度で測定した二次吸着等温線即ち物理吸着等温線にClausius-Clapeyron式を適用して計算した等量微分吸着熱 q_{st} を水吸着量の関数としてFig.5に示す。この図から次の事が分かる。即ち、G25のq_{st}は単調に減少し、単分子層が完成する辺りで水の液化熱 43.99 kJ/mol に接近する。本報では、以後、この液化熱をH_Lと表す。G700のq_{st} 値は吸着初期にG25のそれよりも急に減少し、被覆率

θ ≈ 0.5 でH_L値に近づいた後、H_Lレベルにある。試料が1000°Cで前処理されると、その q_{st} 値は激減しH_Lレベルを横切って、θ ≈ 0.2 で極小値を経た後増加に転じて、H_Lレベルに近づく。この結果は前処理温度の上昇に従って黒鉛表面の疎水性が高進する事を意味する。ところで、G1000の q_{st} 曲線は、この試料への水吸着の初期段階では正味の吸着熱が負であるという、非常に興味ある事実を示している。これに類似する事例としては、Young等が、400°Cで真空引きされたGraphon上の水の q_{st} 曲線がθ = 1 で液化熱よりも小さい極小値をとる事を報告しているが¹⁸⁾、著者の場合には、q_{st} 曲線の形状と表面気体含有量とが密接に関係している事が分かる。即ち、q_{st} 曲線がH_Lレベルを横切るときの水吸着量はG1000のCO₂含有量にほぼ一致し、さらに

q_{st} に極小を与える水吸着量はそのH₂O含有量とほぼ一致する。

Table 2 には四種類の塩基との中和反応によって測定した酸性表面酸化物量を示す。どの種類の酸化物もG25の表面で最も多く、それらは前処理温度が高くなると少なくなる。700°C以上の温度で前処理した試料ではカルボキシル基およびラクトン基は検出されなかった。これらのデータは熱処理による黒鉛表面の疎水性の高進が酸性酸化物の表面濃度の低下と密接に関係している事を示す。

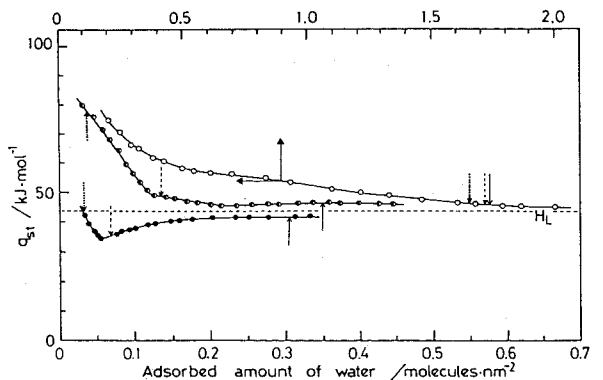


Fig.5 Isosteric heat of adsorption of water, q_{st}, on graphite: (○)G25; (◐)G700; (●)G1000. Arrows indicate V_m (solid line), H₂O content (broken line), and CO₂ content (dotted line). Horizontal broken line indicates heat of liquefaction of water at 25°C, H_L.

さて、表面酸化物の熱分解によって生成する気体の内でH₂OとCO₂は次の[1]~[4]の反応によると報告されてい

る¹⁹⁻²³⁾。

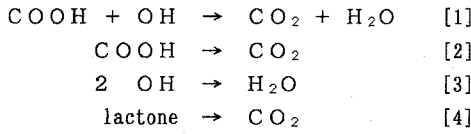


Table 1 Monolayer capacity of water V_m and surface contents of gas on graphite.

	V_m^*	Surface content*				
		H_2O	CO_2	CO	CH_4	H_2
G25	1.740	1.710	1.644	1.952	1.233	2.294
G700	0.349	0.134 (0.004)	0.039 (0.000)	0.882 (0.821)	0.126 (0.000)	1.949 (1.784)
G1000	0.305	0.070 (0.000)	0.035 (0.000)	0.117 (0.000)	0.107 (0.000)	0.229 (0.000)

*) expressed in molecules/nm² on the basis of the N₂ area.

Table 2 Amounts of acidic surface oxides on graphite.

	Acidic surface oxides*				Total
	Carboxyl	Lactone	Phenol	Carbonyl	
	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$	CO_2	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}$	CO	
G25	1.12	0.28	0.94	1.02	3.36
G700	0.00	0.00	0.09	0.62	0.71
G1000	0.00	0.00	0.11	0.48	0.59

*) expressed in groups/nm² on the basis of the N₂ area.

本試料ではカルボキシル基とフェノール基の表面密度が高いので (Table 2 参照)、まず反応[1]が起こるのであろう。その結果、未分解のまま残ったカルボキシル基あるいはフェノール基は反応[2]または[3]に従って分解するのであろう。反応[4]は独立に起こるはずであるから、一連の反応[1][2][4]あるいは[1][3][4]に従って表面酸化物が分解したときに生じるH₂OとCO₂の量が計算できる。この様にして求めたH₂OとCO₂の量を、実際に昇温脱離分析をして得たH₂OとCO₂の量に対してプロットしたものが Fig.6 である。Fig.6中の直線は 1:1 の関係を示す。表面酸化物量から計算した両気体量と昇温脱離分析で実測した両気体量とがお互いに等しいならば、上に仮定した分解順序で一連の反応が生じた事になる。[1][2][4]あるいは[1][3][4]以外に種々の反応順序を考える事もでき、そしてその結果を同様にプロットできるが、Fig.6に示す結果が 1:1 の関係に最も近いものである事が分かった。この事実を踏まえて、 q_{st} 曲線の形状とH₂OおよびCO₂含有量との関係を考察すると、黒鉛上の水の物理吸着サイトに関して次の知見が得られる。

先に述べた様に、G1000の q_{st} 曲線を見れば、同試料から放出されたH₂O量は q_{st} 極小の現れる水吸着量に極めて近く、放出CO₂は q_{st} 曲線がH_Lレベルを横切るときの

吸着量に大変近い。しかも放出H₂O量は放出CO₂量よりも多い。この事は次の事を示唆する。即ち、水分子は初めに、加熱によってH₂OとCO₂とを同時に放出するサイト、それは[2]式によりカルボキシル基とフェノール基のペアと考えられるが、そのペアサイト上に吸着する。このときの

逐次吸着エネルギーはH_Lよりも大きい。この種のサイトが被覆された後は、水分子は隣接する二つのフェノール基のペアサイトに吸着していく。このときの逐次吸着エネルギーはH_Lよりも小さくなる。この種のサイトが水分子で満たされれば、表面に接近してきた水分子は既に吸着している水分子の上に吸着し、いわゆるクラスターを形成して行く。このとき q_{st} はH_Lレベルに向かって漸増していく。

G700のH₂OおよびCO₂の両含有量はG1000のそれらと同様極めて小さいが、 q_{st} 曲線の形状は大変に異なっている。即ち、G700上の水の q_{st} 値は初め吸着量の増加に従って鋭く減少するが、H_Lレベルを横切る事は無

い。 q_{st} 曲線の屈曲点で放出されたH₂Oの量と水吸着量がほぼ等しい。また、放出されたCO₂量は水吸着量の小さな値に対応している。そこでの q_{st} 値はH_L値よりも遙かに高い。この特徴はG1000で認められたものと全く異なっている。このような差異が現れた原因はCO含有量の違いにあ

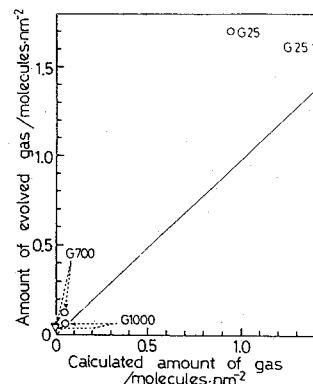


Fig.6 Relation between amount of gas evolved by igniting sample and that calculated from decomposition reactions: (○)H₂O; (▽)CO₂.

ると思われる。カーボン上のCOを放出する酸化物が水の吸着サイトとして働くという事⁵⁾、およびCOとして脱離

する Graphon 上の酸化物への水の q_{st} 値が水の液化熱 H_L にほぼ等しいと言う事⁵⁾が報告されている。事実、Table 1 から、G700 と G1000 の CO 含有量は 0.882 と 0.117 molecules/nm² である。この様に G700 の CO 含有量は G1000 のそれに比べて極端に高く、しかも水吸着の V_m 値を越えている。従って、G700 上の CO を放出する酸化物は共存する H₂O および CO₂ を放出する酸化物と協同して水の吸着サイトとして働くものと考えられる。G700 上の H₂O および CO₂ を放出する酸化物が完全に水分子で被覆された後は、その q_{st} 値は H_L 値に近い値でほぼ一定になる。

全吸着量領域で G25 の水の q_{st} 値は G700 および G1000 のそれらよりもかなり大きく、被覆率 θ の増加に従い徐々に減少し、H₂O および CO₂ の放出量ならびに V_m 値が相互に等しくなる時点で H_L レベルに達する。CH₄ あるいは H₂ の含有量と q_{st} 値の間には、それらの量は非常に多いけれども、意味の有る関係は見いだせなかった。

同じ黒鉛をオートクレーブ中で 300°C で水と処理して得た試料についても、また水蒸気を含む酸素で部分燃焼して得た試料 (OG) についても、同様の手法で水の物理吸着サイトを調べたところ、上と同様の結果が得られた。

3.2 化学吸着に関して

Fig.3 の c に示すように、1000°C 処理直後の黒鉛への水の一次吸着等温線において相対圧 0.1 および 0.5 付近にそれぞれステップが現れるが、飽和水蒸気に露出後の二次吸着等温線にはステップが現れないという事実が認められる。この事実は次の事実と共に黒鉛に水が化学吸着する事を示唆する。即ち、①水の一次吸着過程での平衡達成に長時間を要する事、②飽和水蒸気露出後には表面酸化物が再生されている事 (Fig.4, Table 1 参照)。本報では、吸着等温線のステップに注目して黒鉛への水の化学吸着を調べる。

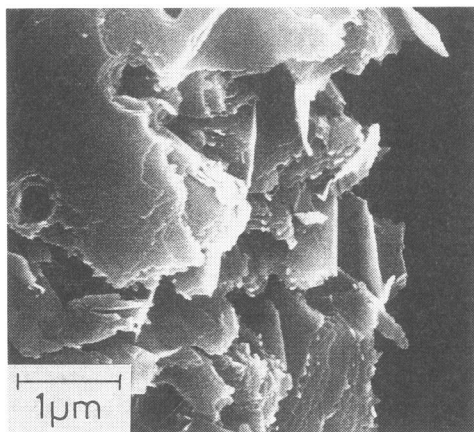


Fig.7 Scanning electron micrograph of burnt-off graphite.

そのための黒鉛試料として、特に OG1000 を選んだ。その理由は、OG1000 への水の一次吸着等温線に現れるステップが他のどの 1000°C 処理試料のそれよりも顕著であるという事実である。

Fig.7 に気相酸化処理黒鉛 OG25 の走査電顕写真を示す。これから、黒鉛粒子のエッジが酸化によってぎざぎざになり、酸化に対してかなり安定なベール面に小さな穴が生じている。この処理によって比表面積は G25 の 8.63 m²/g から 7.36 m²/g まで減少した。これは、恐らく細かい粒子が完全に燃焼したためであろう。

Fig.8 および Fig.9 は、同一試料に対し 1000°C 真空処理と 25°C での水吸着を交互に繰り返した結果である。図中には、各ドーズでの平衡達成に要した時間も示してある。先ず、Fig.8 において、吸着等温線 I は、オリジナル試料 (OG25) を 1000°C 処理した直後に、相対圧 (X) = 0.35 まで測定したものである。 $X=0.005$ と 0.025 にステップが現れた。 $X=0.025$ の第二ステップでは等温線は不規則に B 点¹³⁾ ($X=0.072$) まで上昇している。吸着平衡の

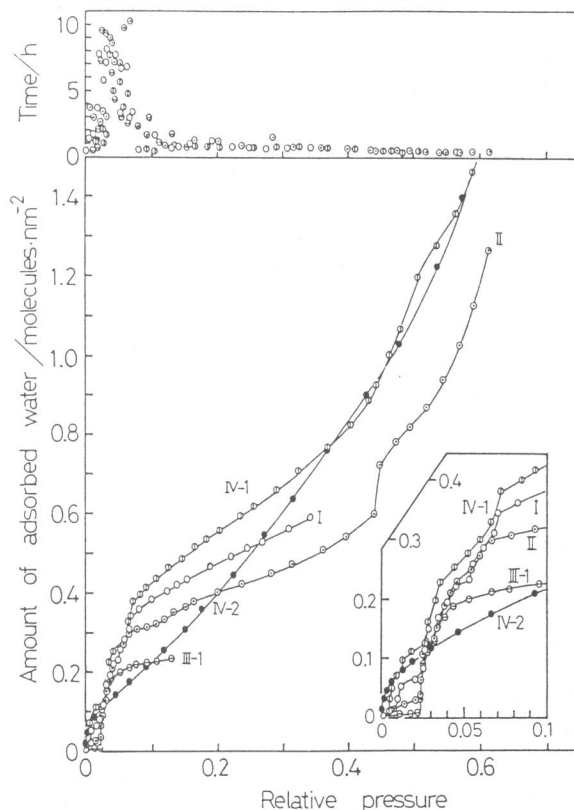


Fig.8 Adsorption isotherms of water on graphite at 25°C, measured repeatedly after every pyrolysis at 1000°C. Isotherm IV-2 measured after evacuation at 25°C. Time required for attainment of adsorption equilibrium is recorded.

達成には第一ステップで 2~4 時間、第二ステップで 8~

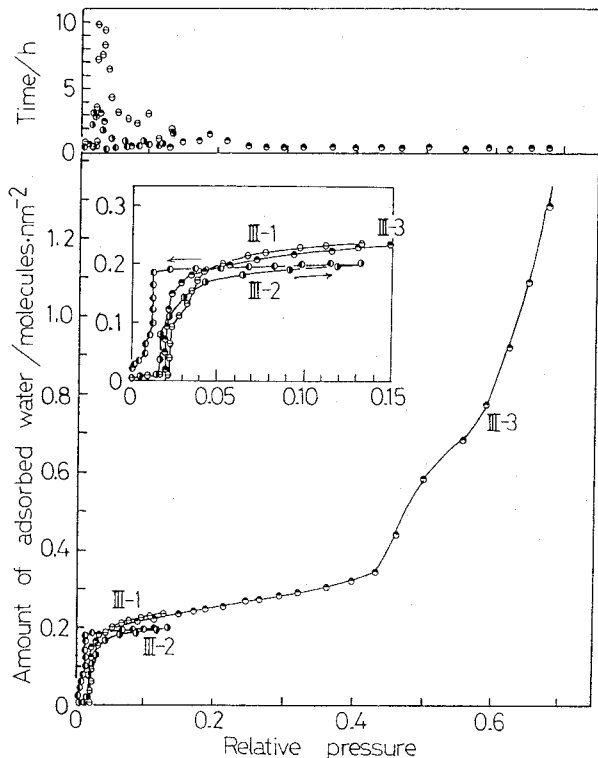


Fig.9 Adsorption isotherms of water on graphite at 25°C, measured repeatedly after every evacuation at 25°C, isotherm III-1 measured after evacuation at 1000°C. Time required for attainment of adsorption equilibrium is recorded.

10時間を要した。等温線I測定後、室温から1000°Cまでの昇温脱離ガス分析を行った。その結果をFig.10のIに示す。次に、等温線IIをX=0.61まで測定し、同様に昇温脱離分析を行った。Fig.10のIIにその結果を示す。更に、等温線III-1をX=0.13まで測定した。この等温線はFig.9にも重複して示している。Fig.8から明かな様に、これら二つのステップは1000°C処理を繰り返すと低くなる。特に、第一ステップは消えてしまう。その過程で第一ステップでの平衡達成時間は2~4時間から40分になった。一方、第二ステップもかなり低くなったが、平衡達成にはいつれの場合も等しく、8~10時間を要した。等温線IIにはX=0.44で第三ステップが現れた。ここでの平衡は20分で達成された。次に、Fig.9に示す様に、等温線III-1測定後、試料を25°Cで真空引きし、等温線III-2をIII-1のときと

同じ相対圧まで測定し、続いて脱離等温線を測定した。図中の拡大図に示すように、はっきりしたヒステリシスが現れた。更に、25°Cで十分に真空引きしてから、等温線III-3をX=0.70まで測定した。面白い事に、これらの等温線の第二ステップの高さはほぼ同じであるが、平衡達成時間は大きく異なっている。即ち、III-2、III-3では3時間以内であり、III-1の場合の約1/3である。また、III-3では、X=0.5に第三ステップが現れた。ここでの平衡は20分で達成された。III-3測定後、試料を25°Cで飽和水蒸気に露出し、同温度で排気の後、昇温脱離分析を行った。その結果をFig.10のIII-3に示す。その後、等温線IV-1を飽和圧近くまで測定した。これをFig.8に示す。この等温線IV-1では、第一、第二ステップの高さが等温線Iのレベルにまで戻っている。第三ステップも前と同じ圧力域に現れた。IV-1測定後、試料を25°Cで再び飽和水蒸気に露出し、同温度で排気後、等温線IV-2を測定した。IV-2の形状は他の等温線のそれと異なる。各ドースでの平衡は20分で達成できた。このIV-2はその再現性が良好な事から物理吸着等温線である。これに対して、等温線I~IV-1は物理吸着量と化学吸着量を含む。IV-2測定後、再び昇温脱離分析を行った。その結果をFig.10のIV-2に示す。

Fig.10に示した昇温脱離分析の結果はTable 3にも纏めた。さて、Fig.10、Table 3に示す様に、水吸着を経た黒鉛試料を熱処理したところ、五種類の気体の発生が認められた。各気体の発生量は等温線測定時の最終到達圧 (maximum H₂O pressure of preexposure) が高いほど多い。この事実は25°Cにおいても黒鉛に水が化学吸着すると言う

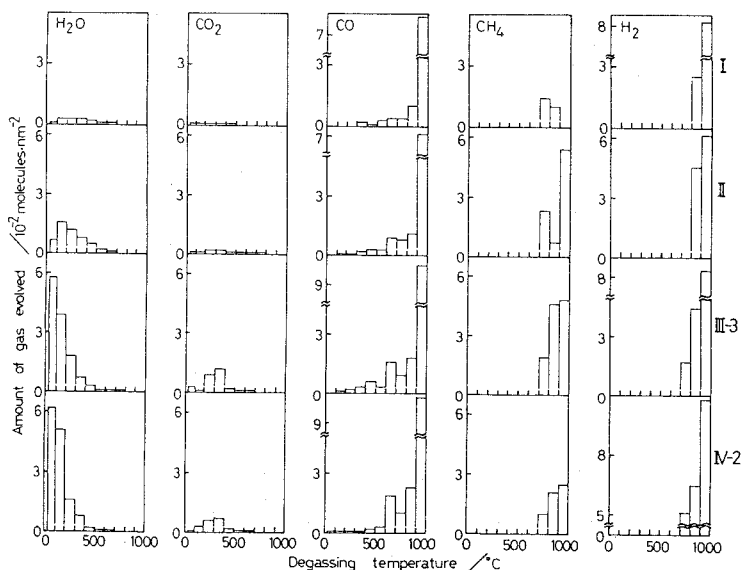


Fig.10 Amount of gas evolved from graphite when heated at every 100°C interval of rising temperature. I, II, III-3, and IV-2 are histograms obtained after measurement of each adsorption isotherm.

Table 3 Results of gas analysis and adsorption data.*

	Maximum H ₂ O pressure of preexposure Torr	Surface content molecules nm ⁻²					Total oxygen(O) atoms nm ⁻²	Total hydrogen(H) atoms nm ⁻²	H/O	V _B molecules nm ⁻²
		H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂				
		I	8.23	0.014	0.005	0.103				
II	14.54	0.051	0.010	0.109	0.084	0.107	0.180	0.652	3.62	0.300
III-3	23.76	0.128	0.029	0.158	0.113	0.143	0.344	0.994	2.89	0.215
IV-2	23.76	0.142	0.021	0.164	0.056	0.224	0.348	0.956	2.75	0.380

*) All the data are expressed on the basis of the N₂ area.
V_B: amount of H₂O adsorbed at the B-point in the adsorption isotherm.

事の重要な証拠である。Fig.8 に見られる様に第二ステップ終点の吸着量即ちB点吸着量はI、II、III-3の順に減少するが、各気体の発生量はこの順に増加する事が Fig.10 より分かる。この事実は黒鉛への水の化学吸着がステップの領域のみならず全圧力領域で起こっている事を強く示唆している。また、等温線III-2のヒステリシスの生起、ならびにそれが低い圧力において生じる事から、第二ステップは小さな細孔に関係していると言える。そこで、等温線III-1のデータを Hagymassy 等が提出した t 値²⁴⁾を用いて t プロット²⁵⁾した。それを Fig.11 に示す。明らかに、水吸着量が $t = 0.184$ nm で急増している。この t 値は黒鉛の隣接ベーサル面間距離 0.34 nm の半分にはほぼ等しい。この事

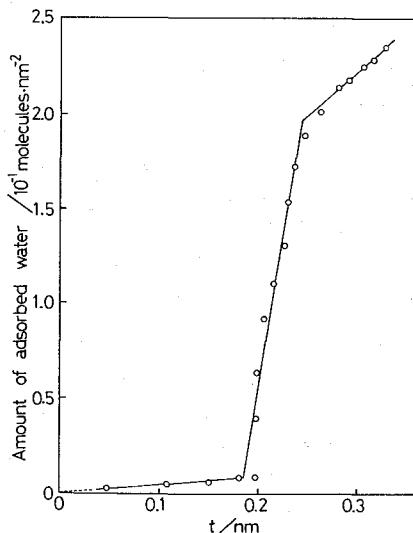


Fig.11 t-plot of water adsorption isotherm III-1.

から、第二ステップは黒鉛ベーサル面の一枚外れたスリット型細孔への水分子のポアフィリングの過程であると考えて良い。ところで、脱離気体中の全酸素と全水素は化学吸着した水の量によってほぼ決まると考えられる。脱離気体

の内水素を含むものは、ここには実験データを示していないが、酸素を含む気体に比べて表面に化合物のまま残留し易く脱離しにくい事が分かっている。従って、全酸素を基にして化学吸着水のおよその量を知る事ができる。即ち、等温線Iの場合、それは約 0.127 molecules/nm² である。これはステップの高さ 0.350 molecules/nm² の36%に過ぎない。この事は第二ステップでポアフィリングした水分子の大部分は物理吸着している事を意味する。しかも、25°C で水吸着と排気を繰り返すと第二ステップでの平衡達成に要する時間が短くなるので、黒鉛上の水の化学吸着種は細孔内への水の物理吸着を促進するようである。ところで、RedmondとWalker²⁷⁾、Leine等²⁸⁾、そしてBarton等^{6,17)}は(10 $\bar{1}0$)および(11 $\bar{2}0$)面に在る炭素原子が占める面積をそれぞれ 0.083 および 0.071 nm² と評価した。これらの値を基にそれら二種類のプリズム面での炭素原子の表面密度がそれぞれ 12 および 14 atoms/nm² と計算できる。これらのプリズム面上に在る末端炭素原子こそは水の化学吸着サイトであり、これらに水分子は化学吸着して先に挙げた様な種々の表面化合物を形成する。この黒鉛試料の場合、水は全サイトの何割に化学吸着するのであろうか。以下にこれを評価したい。先ず、Barton等^{6,17)}が提案したCOとCO₂の脱離量からプリズム面積を評価する方法を本試料に適用すると、計算の詳細は省くが、本試料のプリズム表面積として 1.47 m²/g を得る。Table 3 から、等温線IV-2終了後即ち飽和水蒸気露出後の水の化学吸着量は 0.348 molecules/nm² である。この値は窒素面積を基にしたものなので、これをプリズム面積当りに換算し直すと、1.9 molecules/nm² となる。プリズム面 1 nm² 当たり平均13個の化学吸着サイトが在る事と、水は通常解離吸着する事を考慮すれば、25°Cでの飽和水蒸気露出による水の化学吸着は全サイトの約30% (2x1.9/13 = 0.29) の占有で終わっている事が分かる。Fig.12 にスリット型細孔のモデルを示す。太い実線はベーサル面に配列した炭素原子の連なりを表す。上に述べた事はこの図のa、b、cに表現した。相対圧X = 0.4~0.5に生じる第三ステップは 1.01 nm の幅を

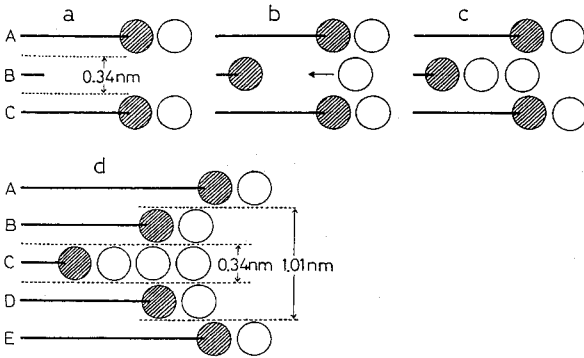


Fig. 12 Model of pore filling of water molecules into slit-shaped pores: shaded circles, chemisorbed water; open circles, physisorbed water.

持つスリット型細孔内での水の毛管凝縮によると考えられる。これをdに表現している。

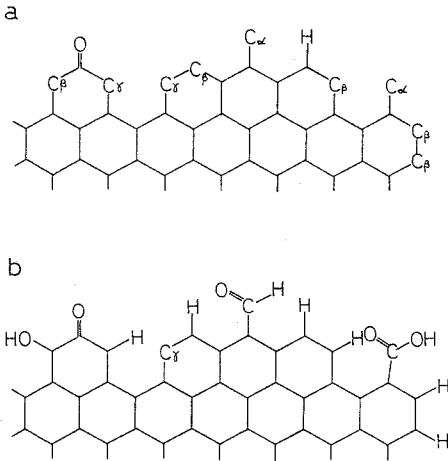


Fig. 13 Model of terminal edge of basal plane of graphite (a) after pyrolysis at 1000°C and (b) after adsorption of water.

1000°C処理直後には Fig. 13 の a に示す様なベール面末端になっていると考えられる。α、β、γの三種類の活性な炭素原子が考えられる。α型炭素原子は突出したベール面の末端に在り、これには低圧でも水が化学吸着する。これが第一ステップの原因と考えられる。β型炭素原子はα型よりも不飽和度が低く、表面に出ているときは水は化学吸着し易いが、スリット内部に在るときには圧力の上昇に伴って徐々に水が化学吸着して行くであろう。γ型炭素原子には水は最も化学吸着しにくい。不飽和度が比較的低い事と、γ型炭素原子間距離が水分子よりも小さい事とがその理由として挙げられる。この種の炭素原子の多くは飽和水蒸気圧においても水を化学吸着しないであろう。事実、上に述べた様に25°Cでの飽和水蒸気露出によっても水の化

学吸着は全サイトの高々30%に起こっているに過ぎない。飽和水蒸気露出後、1000°C処理を行うと、表面化合物が分解してプリズム面炭素原子が脱離する。その結果、新たに現れたプリズム面、換言すれば、浸食されたプリズム面にはこれら三種類の炭素原子が再び生成されているであろう。

4 総括

カーボン上の水の物理吸着サイトとなる表面酸化物種について、結晶性の良い黒鉛を試料に選び、その表面気体含有量と水の等量微分吸着熱曲線との対応を調べるという前例の無い独特の方法で、かなり詳細な知見を得ることができた。水に限らず気体は、固体上の、より強い相互作用を持てるサイトから順に吸着して行くが、黒鉛-水系では、黒鉛上のカルボキシル基とフェノール基のペアに先ず水は物理吸着し、続いて隣接フェノール基のペアが物理吸着サイトとなる事が分かった。また、常温において水が黒鉛に化学吸着する事も明らかになった。そのサイトは(10T0)あるいは(11T0)面に在る、不対電子を持つ炭素原子であるが常温ではそれら全体の30%程度に化学吸着を起こす事ができた。温度が高ければ、この割合は当然大きくなると思われるが、それについては今後の研究に待ちたい。水分子はあらゆる分子中最も小さいものの一つであるので、黒鉛の構造に原因するマイクロポアへの水の充填と言う現象も起きる事が分かった。

なお、本報は平成3年8月22日、第9回九州コロイドコロキウムにおいて講演した内容を基にして作成したものである。

文 献

- 1) H.P.Boehm, E.Diehl; Z.Elektrochem., 66,642(1962).
- 2) H.P.Boehm; Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 5,533(1966).
- 3) H.L.McDermot, J.C.Arnell; J.Phys.Chem., 58,492(1954).
- 4) B.R.Puri, K.Murari, D.D.Singh; J.Phys.Chem., 65, 37(1961).
- 5) P.L.Walker, Jr., J.Janov; J.Colloid Interface Sci., 28,449(1968).
- 6) S.S.Barton, M.J.B.Evans, B.H.Harrison; J.Colloid Interface Sci., 45,542(1973).
- 7) H.F.Stoekli, F.Kraehenbuehl, D.Morel; Carbon, 21, 589(1983).
- 8) C.Pierce, R.N.Smith, J.W.Wiley, H.Cordes; J. Am. Chem. Soc., 73,4551(1951).
- 9) R.N.Smith, C.Pierce, C.D.Joel; J.Phys.Chem., 58, 298(1954).

- 10) R.T.Yang, R.Z.Duan; Carbon,23,325(1985).
- 11) H.P.Boehm, E.Diehl, W.Heck, R.Sappok; Angew.Chem.,
Int.Ed.Engl.,3,669(1964).
- 12) K.Miura; Bull.Tsuyama Nat.Col.Tech.,27,55(1989).
- 13) S.Brunauer, P.H.Emmett; J.Am.Chem.Soc.,59,1553
(1937).
- 14) M.Nagao, K.Morishige, T.Takeshita, T.Morimoto;
Bull.Chem.Soc.Jpn.,47,2107(1974).
- 15) U.Hofmann, G.Ohlerich; Angew.Chem.,62,16(1950).
- 16) S.Brunauer, L.S.Deming, W.E.Deming, E.Teller; J.
Am.Chem.Soc.,62,1723(1940).
- 17) S.S.Barton, B.H.Harrison; Carbon,10,245(1972).
- 18) G.J.Young, J.J.Chessick, F.H.Healey, A.C.Zettle-
moyer; J.Phys.Chem.,58,313(1954).
- 19) V.A.Garten, D.E.Weiss, J.B.Willis; Aust.J.Chem.,
10,295(1957).
- 20) F.M.Lang, M.de Noblet, J.B.Donnet, J.Lahaye, E.
Papirer; Carbon,5,47(1967).
- 21) M.T.Coltharp, N.Hackerman; J.Phys.Chem.,72,1171
(1968).
- 22) S.S.Barton, G.L.Boulton, B.H.Harrison; Carbon,10
395(1972).
- 23) G.Tremblay, F.J.Vastola, P.L.Walker,Jr.; Carbon,
16,35(1978).
- 24) J.Hagymassy,Jr., S.Brunauer, R.Sh.Mikhail; J.
Colloid Interface Sci.,29,485(1969).
- 25) B.C.Lippens, J.H.de Boer; J.Catalysis,4,319
(1965).