

# プラズマ処理による黒鉛の表面改質\*

三浦和久\*\* 柳沢寛\*\*\*

## Reformation of Graphite Surface through Plasma Treatment.\*

Kazuhisa Miura\*\* and Hiroshi Yanazawa\*\*\*

Various kinds of surface compounds exist on prism planes of natural graphite. It is found in this investigation that the total surface area measured by  $N_2$  adsorption at  $LN_2$  temperature increases through the plasma treatment, though the prism surface area calculated from the amount of oxygen-containing gases evolved on pyrolysis decreases slightly. This demonstrates that the plasma treatment promotes the cleavage of the graphite crystal along (0001) plane. As can be expected, the plasma treatment also changes the composition of the surface compounds: the difference in contents of all gas species except  $CH_4$  between 0 min and 30 min for treating time is larger than that between 30 min and 90 min. It is very interesting, moreover, that the content of every gas except  $H_2$  changes linearly according to the length of treating time; there is an increase for  $CH_4$ -content, while there is a decrease for  $CO$ - and  $H_2O$ -content. The  $H_2$ -content also becomes smaller when the treating time becomes longer. The  $CO_2$ -content remains unchanged by the length of the treating time. It seems that some correlation among these contents exists.

Key words: natural graphite, plasma treatment, surface compounds, surface area, prism plane, cleavage

### 1. 結 言

プラズマ処理はプラスチックのぬれ性の制御や接着性の改良などにおいて顕著な効果を示すため実際面では盛んに利用されている<sup>1)</sup>。また、酸素の高周波低温プラズマでカーボンブラックを処理し、水に対する分散性を改善した報告もある<sup>2)</sup>。プラズマ処理による表面物性への効果は圧力、ガス組成比、ガス流量、温度、出力、電極間距離、直流か交流か、交流ならば周波数、さらに反応室の構造に依存し、他の条件を同一にしても反応室の構造が異なるとプラズマ状態が変わるといふ未解明な点もあり、研究の待たれるところである。

さて、今回著者等は種々の表面化合物を持つ天然黒鉛の親水性を制御する目的で、同黒鉛の低温プラズマ処理を行った。その結果、興味ある事実が明らかになったので、ここに報告する。

原稿受付 平成15年11月10日

\*第9回高専シンポジウム(大牟田)にて講演発表

\*\*一般科目

\*\*\*ASET 環境プロセス技術研究室

### 2. 実 験

#### 2.1 試料および処理装置

日本黒鉛工業 KK から販売されている黒鉛 ACP を試料とした。この黒鉛粉末の純度は 99.5%、灰分は 0.5%、粒度は  $1\sim 30\mu m$  である。このものを 6 日間、 $C_6H_6$  でソックスレー抽出して出発試料 G25 とした。プラズマ処理装置は SANYU SC-701(最大出力 1kV, 20mA)であり、その概略図を Fig.1 に示す。この装置内で、低真空下でグロー放電を起こして残留ガスをイオン化し、このガスイオンのエネルギーを利用して天然黒鉛の表面をエッチングする。実際の処理ではプラズマを発生させる気体を常時流し、これと並行してポンプで排気しながら、反応室内の圧力を 0.5Torr に維持した。プラズマの発生には 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane(三井ケミカル製フレオン TF)を用いた。G25 試料の 2~4g をアルミ箔に包んで陰極上に置き、イオン電流 10mA で 30, 60, 90 分処理し、それぞれ PFGA, PFGB, PFGC と名付けた 3 種類の試料をつくった。

#### 2.2 BET 法による $N_2$ 比表面積の測定

通常の容量法吸着装置を用いて BET 比表面積測定を行った。まず黒鉛試料を  $1.0\times 10^{-5}$ Torr において

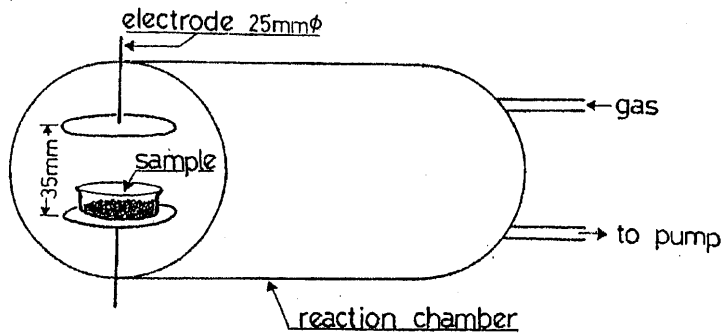


Fig.1 Apparatus assembly for plasma treatment.

十分に排気した後、液体窒素温度で  $N_2$  吸着を行い、BET 法を適用して求めた<sup>3)</sup>。液体窒素温度での  $N_2$  の分子断面積を  $0.162nm^2$  とした<sup>4)</sup>。

### 2.3 昇温脱離法によるガス分析

出発試料を含め 4 試料の表面化合物量は逐次昇温脱離法によって  $1000^\circ C$  までに表面化合物が分解し、その結果生じる 5 種類の気体の量で間接的に測定した。種々の表面化合物から生じる気体種については前報<sup>5)</sup>に述べているので、ここでは触れない。その混合気体の分離分析はマススペクトログラフおよびガスクロマトグラフィーならびに  $-196^\circ C$  と  $-78^\circ C$  の二段トラップを併用して行った。

### 2.4 試料の SEM 観察

SEM 観察は島津製作所製の走査電子顕微鏡 SS-550 および日本電子製 JEOL JSM-35 を用いて行った。

## 3. 結果と考察

Fig.2 は試料黒鉛の SEM イメージである。上段の G25 の  $N_2$  比表面積は  $8.63 m^2/g$  である。下段はフロンプラズマで 30 分処理した PFGA のイメージである。PFGA の形状はフレーク状であり、処理による顕著な形状変化は無かったことが分かる。

Table 1 に昇温脱離法によって測定した各試料の表面気体含有量、比表面積値および全炭素、全水素、全酸素量を示す。フロンプラズマで処理したにもかかわらず、昇温脱離分析では  $Cl_2$  や  $HF$  などの発生は観測できなかった。著者等は Redmond と Walker, Jr. の手法<sup>6)</sup>を基にして、これらの黒鉛試料のプリズム面面積を算出した<sup>7)</sup>。すなわち、プリズム面内で酸素原子が  $0.083nm^2$  を占めるとして、プリズム面の面積を評価する。

Fig.3 には、各試料の比表面積および昇温脱離法によって測定した全酸素量から算出したプリズム面面積のプラズマ処理時間による変化を示した。プリズム面の面積の計算例を PFGA について示しておく。Table 1 から、PFGA から脱離した気体(表面気



Fig.2 SEM images of G25(above) and PFGA(below).

体含有量)中に含まれる全酸素量は  $7.234 \times 10^{-5} mol/g$  であり、原子数で表現すると  $4.36 \times 10^{19} atoms/g$  である。この値に  $8.3 \times 10^{-20} m^2/atom$  を乗じてプリズム面の面積として  $3.61 m^2/g$  を得る。全く同様にして、G25, PFGA, PFGC のプリズム面の面積をそれぞれ 4.82, 3.32, 3.15  $m^2/g$  と評価した。

著者等のプラズマ処理では、処理時間の増加に従い、処理試料の比表面積は直線的に増加している。これは、井原等が報告した高周波酸素プラズマ処理カーボンブラックの比表面積の変化の傾向<sup>2)</sup>とは逆になっている。このことは先にも触れた様に、装置構造ならびに方法の違い、さらに黒鉛とカーボンブラックという材料の違いから来るものと考えられる。さて、比表面積は増加して行くが、プリズム面の面積は僅かに減少して行くものの、ほとんど変化

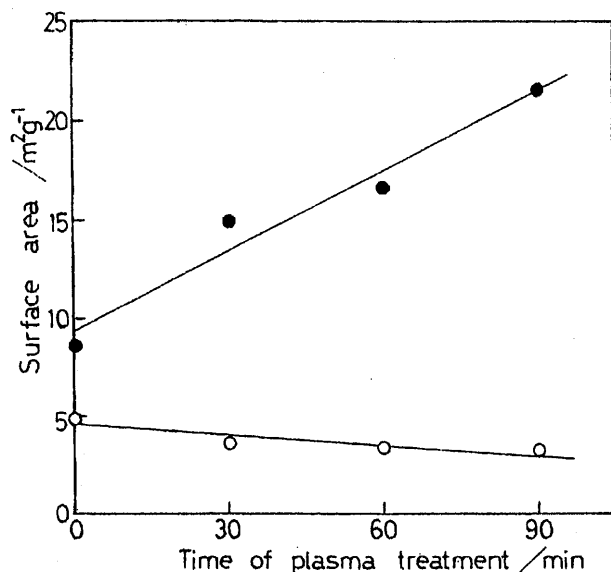


Fig. 3 Variation of total surface area (BET) and prism surface area (calculated) with time of plasma treatment. ●: total surface area, ○: prism surface area.

していない。従って、比表面積の増加は主として劈開によって新たに露出したベーサル面の寄与によるものと推測される。

Fig. 4 には、Table 1 に挙げた各試料の表面気体含有量の処理時間に対する変化を示した。出発試料 G25 と 30 分処理試料 PFGA との間の変化は、処理時間 30~90 分の試料 PFGA, PFGB, PFGC の表面含有量変化の外挿線上にはない。すなわち、プラズマ処理による表面化合物の組成的・量的な変化に顕著な不連続性が認められる。表面化合物の中で G25 よりも減少するものは  $\text{H}_2\text{O}$  放出型化合物<sup>5)</sup>と  $\text{CO}_2$  放出型化合物<sup>5)</sup>である。 $\text{H}_2\text{O}$  放出型化合物は処理時間とともに直線的に減少するが、 $\text{CO}_2$  放出型化合物は 30 分以上の処理を施しても殆ど変化しない。その量は約  $8.7 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$  であって、G25 のその半分である。30 分プラズマ処理で一旦増加した  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の含有量<sup>5)</sup>はその後の処理によって  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$

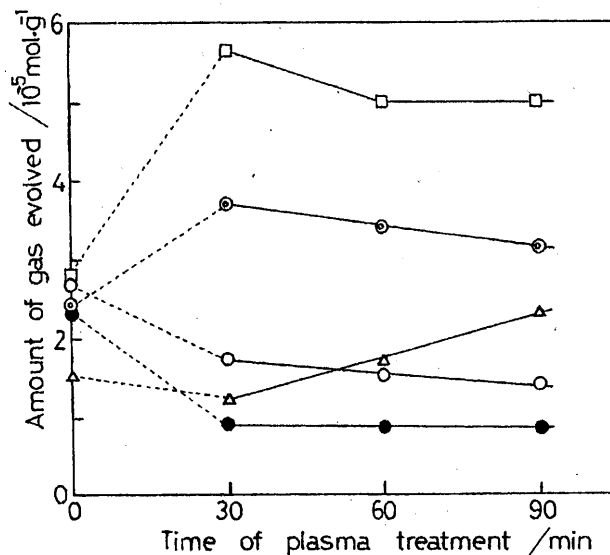


Fig. 4 Variation of surface gas content with time of plasma treatment. □:  $\text{H}_2$ , ⊙:  $\text{CO}$ , △:  $\text{CH}_4$ , ○:  $\text{H}_2\text{O}$ , ●:  $\text{CO}_2$

の含有量と同様に徐々に減少する。 $\text{CH}_4$  含有量<sup>5)</sup>は 30 分プラズマ処理で一旦減少するものの、その後のプラズマ処理によって徐々に増加する。この傾向は他の気体の含有量に比べて特異である。

著者等は、プラズマの作用によってこれらの表面化合物間で化学反応が生じると考えている。この考えを裏付けるため、Fig. 4 から処理試料だけに共通する傾向を抽出する試みを行った。すなわち、 $\text{CH}_4$  含有量のみが増加し、 $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の各含有量は減少、 $\text{CO}_2$  含有量はほぼ一定という傾向が認められる。そこで、各表面含有量間の相関関係を調べるために、これら五種類の含有量の内から順次二種類を選んで十通りの組み合わせをつくり、それぞれについて当たった結果、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CH}_4$  の含有量の間、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}$  の含有量の間、従って  $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  の含有量の間にも相関関係が認められた。それを Fig. 5 として示す。この相関関係はプラズマ処理試料間だけで認められ、出発試料の G25 のデータはこの関係を満たさない。さて、最小自乗法によって求めた回帰式は次の様で

Table 1 Surface content of each gas, total amount of element calculated from the surface content, and specific surface area measured by  $\text{N}_2$  adsorption.

Sample	Surface content / $10^6 \text{ mole g}^{-1}$					total carbon	total hydrogen / $10^6 \text{ mole g}^{-1}$	total oxygen	Surface area / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$				
G25	2.657	2.278	2.434	1.538	2.861	6.250	17.188	9.647	8.63
PFGA	1.737	0.900	3.697	1.223	5.643	5.820	19.652	7.234	14.98
PFGB	1.525	0.850	3.419	1.727	4.984	5.996	19.926	6.644	16.51
PFGC	1.433	0.857	3.155	2.305	5.005	6.317	22.096	6.302	21.51

ある。ただし, [ ] は表面含有量を表すものであり, 係数には  $10^{-5} \text{mol/g}$  の値と単位が掛かっているが, ここでは省略している。

$$[\text{CH}_4] = -3.353 [\text{H}_2\text{O}] + 6.999 \quad (1)$$

$$[\text{CO}] = 1.701 [\text{H}_2\text{O}] + 0.762 \quad (2)$$

$$[\text{CH}_4] = -1.955 [\text{CO}] + 8.581 \quad (3)$$

(1)式と(2)式から $[\text{H}_2\text{O}]$ を消去すれば, (3)式が得られるはずであるが, 実際に求めてみると,

$$[\text{CH}_4] = -1.972 [\text{CO}] + 8.507$$

となる。この式の二つの係数は(3)式のものより1%以内の誤差で一致する。

ともあれ,  $[\text{CO}]$ と $[\text{H}_2\text{O}]$ の減少によって $[\text{CH}_4]$ が増加していることから, プラズマ作用下の表面で次の様な反応が生じると考えられる。

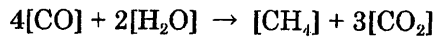


Fig.4 の減少直線の勾配を見ると,  $\text{CO}$ の方が $\text{H}_2\text{O}$ よりも小さい, すなわち $\text{CH}_4$ 含有量を生成するのにより多くの $\text{CO}$ 含有量を消費する。粗い議論だが, 上反応式の反応系における係数の大小関係はこれで説明が付けられる。一方, この反応だけであると,  $[\text{CO}_2]$ も増加することになり, Fig.4 の事実と反することになるので, 著者等は $[\text{CO}_2]$ が再び次の反応によって $\text{CH}_4$ の生成に一役買うものと考えている。

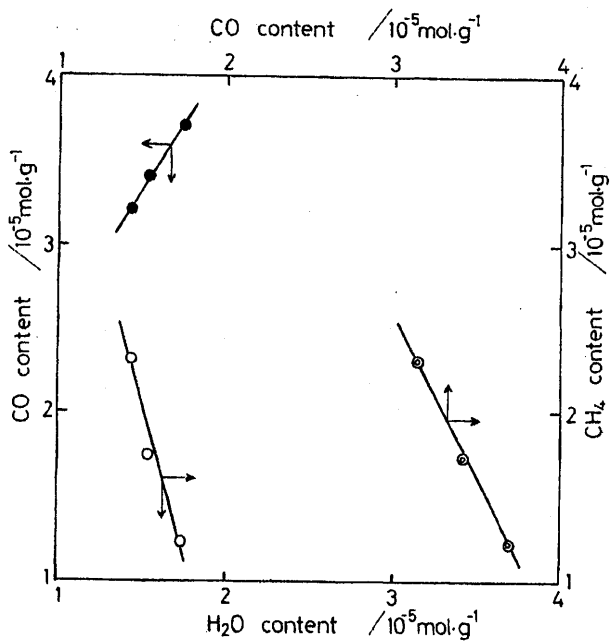
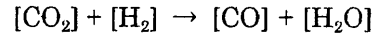


Fig.5 Relationship between the surface gas contents. ○:  $\text{H}_2\text{O}$  versus  $\text{CH}_4$ , ◎:  $\text{CH}_4$  versus  $\text{CO}$ , ●:  $\text{H}_2\text{O}$  versus  $\text{CO}$ .



$\text{CO}_2$ 含有量は殆ど一定なので, 生じた $[\text{CO}_2]$ はすべて $[\text{H}_2]$ と反応し,  $[\text{CO}]$ と $[\text{H}_2\text{O}]$ になると考えられるが, こう考えると $[\text{H}_2\text{O}]$ は増加する。しかし, 実際には $[\text{H}_2\text{O}]$ は少しずつ減少している。この辺りの食い違いはコンテンツそのものに注目しているためと思われる。各気体含有量は黒鉛ブリズム面上にあるときには, 表面化合物であって, 表面化合物同士がプラズマ粒子の衝撃下で反応すると考えられる。

上に述べた様な反応が生じて, Table 1 に示す様に表面の全炭素量はほぼ一定であるので, プラズマの作用によって, 表面化合物中の原子の組み替えだけが行われていると判断される。全水素量は徐々に増加するのに対し, 全酸素量は少しずつ減少して行く。黒鉛ヘキサゴンの末端炭素原子とそれに結合しているヒドロキシル基(すなわち  $\text{C}-\text{OH}$ )あるいは水素原子(すなわち  $\text{C}-\text{H}$ )の結合エネルギーに関するデータは充分ではなく, それを計算するにもデータが不足している。脂肪族アルコールとアルカンのデータを基に判断すれば  $\text{C}-\text{O}$ の結合エネルギーは  $\text{C}-\text{H}$ 結合エネルギーより少し小さい<sup>9)</sup>。そこでこの大小関係が黒鉛にも通用すると考えて, 上述の全酸素量と全水素量の推移は次の様に説明できるであろう。すなわち, プラズマ粒子の衝撃によって  $\text{C}-\text{O}$ 結合が切れ, 酸素を含んだ気体が先に処理中に放出され, 表面の酸素原子が徐々に減って行く。酸素が一部の水素を伴って水などとして脱離した後は  $\text{C}-\text{H}$ 結合が残ることがある。こうして生じた  $\text{C}-\text{H}$ 結合とはじめから存在している  $\text{C}-\text{H}$ 結合は  $\text{C}-\text{O}$ 結合より強固なので, プラズマ粒子の衝撃にもある程度耐え, 表面の  $\text{C}-\text{H}$ 結合の濃度は上がって行く。その結果, プラズマ処理時間に対する表面含有量中に占める水素と酸素の量的変動は Table 1 に見られるものになったと考えている。

本報では, 比較的分子量の大きなフロン系のプラズマを用いたが,  $\text{SiO}_2$ のプラズマエッチングにおいては用いる気体種に依らず同様の効果が得られるという報告<sup>9)</sup>がある。著者等は, 機会があれば, 別の気体種を用いた低温プラズマによる黒鉛表面への効果を調べてみたいと考えている。

## 4 結 論

天然黒鉛に対する低温プラズマ処理により, 黒鉛結晶は劈開を起こすことが分かった。また, 表面化合物の組成が変化することも分かった。プラズマ粒子がブリズム面からやや突出している表面化合物に衝突し, 化合物の一部をプラズマ雰囲気中に散逸さ

せながら、化合物の形を変えて行く。同時に、プリズム面上に残った破壊された化合物は隣接する化合物との間で相互作用し、原子の組み替えを起こす。本研究では、上に述べた様な表面改質効果を見いだすことができた。

### 参 考 文 献

- 1)石井淑夫,小石真純,角田光雄編集:ぬれ技術ハンドブック—基礎・測定評価・データー,テクノシステム,(2001)第3章および第5章.
- 2)井原辰彦,伊藤征司郎,桑原利秀,木ト光夫:低温プラズマによるカーボンブラックの酸化処理,色材,54,9(1981)531-536.
- 3)三浦和久,谷岡守: BET 表面積測定法に関する検討(第3報)— BET 表面積測定技術の改善—,津山工業高等専門学校紀要,第11号,(1973)37-46.
- 4)P.H.Emmett, S.Brunauer: The use of low temperature van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts, J.Am.Chem.Soc., 59, 8(1937)1553-64.
- 5)K.Miura, T.Morimoto: Adsorption sites for water on graphite. 5. Effect of hydrogen treatment of graphite, Langmuir, 7, 2(1991)374-379.
- 6)J.P.Redmond, P.L.Walker, Jr.: Hydrogen sorption on graphite at elevated temperatures, J.Phys.Chem., 64, 9(1960)1093-1099.
- 7)K.Miura, H.Yanazawa: Anomalies in standard gas adsorption isotherms of N<sub>2</sub> and Ar on graphite at 77K, Carbon, 41, 1(2003)151-156.
- 8)R.C.Weast(editor): Handbook of Chemistry and Physics, 57<sup>th</sup> Edition(1976-1977), CRC Press, F-240
- 9)H.J.Tiller, J.Krausse: Problems of surface morphology and layer deposition during plasma etching processes (III), Crystal Res.& Technol., 17, 9(1982)K87-K91.