



天然黒鉛の雰囲気制御粉碎による高比表面積・高結晶性微粒子の生成とその応用

メタデータ	言語: jpn 出版者: スマートプロセス学会 公開日: 2019-07-11 キーワード (Ja): キーワード (En): Powder Mechanical Grinding, Controlled-atmosphere grinding, Natural Graphite, Graphite Intercalation Compound, Hydrogenation Catalyst 作成者: 山中, 真也, 島, 拓也, 神田, 康晴, 藤本, 敏行, 空閑, 良壽 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009953

天然黒鉛の雰囲気制御粉碎による 高比表面積・高結晶性微粒子の生成とその応用

Production and Application of Crystalline Graphite Fine Particles with High Specific Surface Area Derived from Natural Graphite by Mechanical Grinding in Controlled Atmosphere

山中真也*・島 拓也**・神田康晴*・藤本敏行*・空閑良壽*
Shinya YAMANAKA, Takuya SHIMA, Yasuharu KANDA, Toshiyuki FUJIMOTO and Yoshikazu KUGA

(Received June 12, 2012)

Herein we produce high-crystallinity graphite particles having high specific surface area by means of planetary ball milling under the well-controlled atmosphere. PtCl_4 -graphite intercalation compounds (PtCl_4 -GIC) are successfully synthesized as the catalyst for hydrogenation reaction of gaseous 1,3-butadiene. The effect of specific surface area and crystallinity of ground products on the synthesis for PtCl_4 -GICs is reported. Well-defined PtCl_4 -GIC was synthesized only by use of the ground graphite particles which have both high specific surface area and high-crystallinity. The resulting GIC is a candidate precursor for the hydrogenation catalyst.

Key Words: Powder Mechanical Grinding, Controlled-atmosphere grinding, Natural Graphite, Graphite Intercalation Compound, Hydrogenation Catalyst

1. 緒言

黒鉛層間化合物 (GIC; Graphite Intercalation Compound) は、黒鉛の層間にゲスト剤 (インターカレント) として原子や分子が挿入された化合物である。その物理的性質、化学的性質はインターカレントの種類、挿入量によって異なり、さまざまな機能性材料として注目されている。従来から白金やパラジウムなどは触媒材料として有用であり、これらの物質をゲスト剤とした GIC を合成することで更なる高機能化が期待できる^{1),2)}。

一般に GIC の合成条件としては、ホストとなる黒鉛の結晶性が高いことが挙げられ、例えば Tanaïke らはアルカリ金属をインターカレントとした GIC の合成において、黒鉛の結晶性が高いほど生成した GIC の構造が明確なサンプルが得られることを報告している³⁾。一方で、従来の黒鉛やカーボンを用いた担持触媒では担体の比表面積が大きいほうが触媒機能が発現しやすい傾向がある。ところが一般的に粉碎法で比表面積の大きな黒鉛粒子を生成する場合、比表面積の増加に伴い黒鉛結晶が破壊されアモルファス化していくことが知られている^{4),5)}。

そこで本研究では、微細構造を有した GIC を調製する目的で、天然黒鉛の結晶構造を維持しつつ比表面積の大き

な微粒子を得るという通常の粉碎方法とは相反する特性を持った黒鉛微粒子を生成した。つづいて、白金塩をインターカレントとした層間化合物を合成し、その触媒特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 天然黒鉛の雰囲気制御粉碎

原料には、ブラジル産天然黒鉛 (GP-B16; 平均粒子径 $19.6\ \mu\text{m}$) を用いた。平均粒子径は、体積基準の 50 % 径であり、レーザー回折散乱式の粒子径分布測定装置 (Microtrac MT3000EX、日揮装製) で測定した。使用した粉碎装置は振動ボールミルと、サイズの異なる 2 種類の遊星ボールミルである。粉碎は以下の方法で窒素雰囲気と真空雰囲気 (10^{-3} Torr) で行った。

窒素雰囲気粉碎には、Retsch 製 PM100 を用いた。原料黒鉛 14.0 g を微小サイズ (直径 0.2–1.0 mm) のジルコニアボールとともに $500\ \text{cm}^3$ の SUS 製ポットに封入した。 10^{-3} Torr の圧力になるまで真空引きを行った後、窒素ガスを導入して雰囲気を調整した。回転数は 400 rpm、粉碎時間は 5 ~ 240 min とした。

真空雰囲気粉碎に使用した装置は、Fritsch 製 P7 である。原料黒鉛 3.0 g と直径 1.0 ~ 3.0 mm のジルコニアビーズを

* 室蘭工業大学 暮らし環境系領域 (〒 050-8585 室蘭市水元町 27-1)

College of Environmental Technology, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido, 050-8585 Japan)

** 室蘭工業大学大学院工学研究科 応用理化学系専攻 (〒 050-8585 室蘭市水元町 27-1)

Division of Applied Sciences, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido, 050-8585 Japan)

Table 1 粉碎条件

Symbol *	Type of ball mill	Grinding atmosphere	Sample weight charge [g]	Grinding media	Beads diameter [mm]	Pot volume [cm ³]	Grinding time [min]
I-XX	Planetary	Nitrogen	14.0	Ytria stabilized zirconia	0.2~1.0	500	5 ~ 240
II-XX	Planetary	Vacuum	3.0	Ytria stabilized zirconia	1.0~3.0	45	240
III-4.0	Vibration	Vacuum	33.0	SUS	4.0	500	30 ~ 480

* : XX はビーズ直径

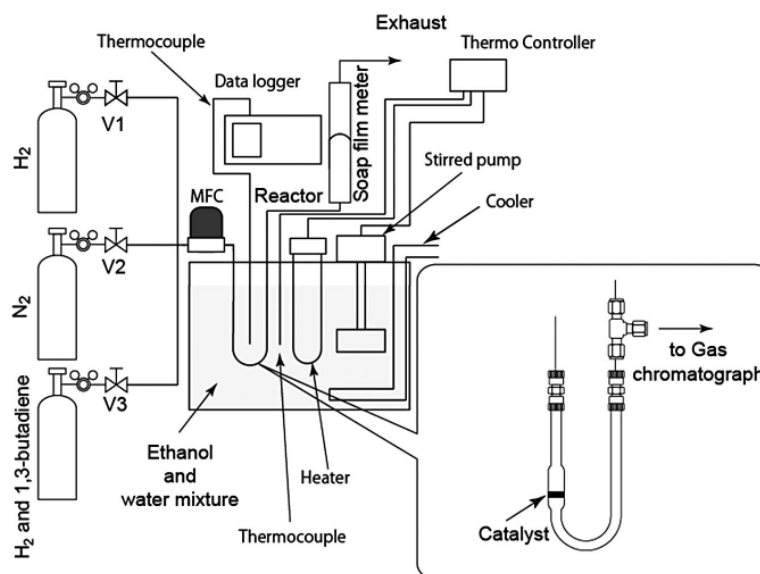


Fig. 1 触媒活性評価装置の概略

45 cm³ の SUS 製ポットに入れ、真空状態とした。そのまま粉碎装置に設置して、400 rpm の回転速度で 240 min 粉碎した。また、振動ボールミルを用いた真空雰囲気粉碎を行った。500 cm³ の SUS 製ポットに 33.0 g の原料黒鉛と直径 4 mm の SUS 製ボールを入れて真空状態とした後、振動振幅 5 mm、振動数 1200 Hz の条件で粉碎した。粉碎時間は 30 ~ 480 min である。

Table 1 に各粉碎条件をまとめた。粉碎装置によって粉碎媒体や設定時間などが異なるのは、様々な結晶性と比表面積を有する黒鉛を得るためである。

2.2 粒子特性の評価

粉碎した黒鉛の結晶性は、X 線回折装置 (Multiflex, Rigaku 製) を用いて測定した回折ピークから結晶子サイズを求めることで評価した。X 線は CuK α 線 (波長 $\lambda = 1.5418$ Å) を使用し、スキャン速度は 0.02°/s、拡散スリットは 1 mm、散乱スリットは 1 mm、受光スリットは 0.15 mm とした。結晶子サイズ L_c は、Pseudo-Voigt フィッティングにより得られた (002) 回折ピークの半値全幅から Scherrer の式を用いて算出した。各数値は 3 回の測定の平均値である。また

比表面積は、細孔分布測定装置 (Autosorb-1, Qantachrome 製) を用いて、77 K における窒素吸着量を測定し BET 多点法により求めた。

2.3 PtCl₄-GIC の合成

出発原料となる原料黒鉛、あるいは粉碎生成物は予め 80 °C で 24 h 真空乾燥して使用した。

黒鉛層間化合物 (PtCl₄-GIC) は Tilquin らの方法⁹⁾を参考に合成した。黒鉛 2.0 g、ゲスト剤となる H₂PtCl₆ · 6H₂O 2.89 g (C : Pt のモル比 = 30 : 1 とした。) を SOCl₂ 25 ml とともにナス形フラスコに投入した。なお、この操作は Ar 雰囲気のグローブボックス内 (相対湿度約 0.36 %) で行った。調製した混合溶液を、15 ml/min の流速で Ar ガスを流しながら 5 日間攪拌した。その後 80 °C で 7 時間還留した。生成物は、トルエンで洗浄して、一晚真空乾燥した。

生成物のキャラクタリゼーションは X 線回折装置を用いた。

2.4 触媒活性評価

Fig. 1 に触媒活性評価装置の概略を示す。触媒をパイレックスガラス製反応管に 0.030 g 充填し、60 ml/min の流

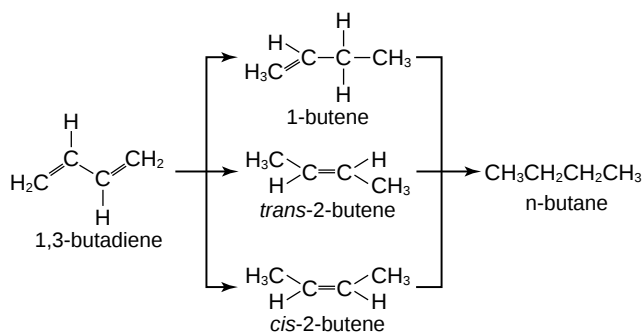


Fig. 2 1,3-ブタジエン水素化反応

速で水素を通気しながら 150 °C で 1 時間還元処理した。触媒活性は 1,3-butadiene（体積比で H₂ に対して 1,3-butadiene が 2 % の混合ガス）の水素化反応（Fig. 2）により評価した。反応温度は、水とエタノールの混合溶液を投げ込みクーラー・ヒーターを用いて -30.0 ± 0.5 °C に保った。

最終生成物である n-butane、中間生成物（1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene）、および未反応分の定量分析をガスクロマトグラフ（GC-14B、島津製作所製）により行い、転化率を決定した。なお転化率は、最終生成物と中間生成物の収率とした。カラムはバックドカラム VZ-7（長さ 4 m を氷冷）を用いて、初めの 1 時間は 10 分おきに、それ以後は 30 分おきに反応後のガスをシリンジで抜き取り、ガスクロマトグラフで定量した。

3. 実験結果と考察

3.1 天然黒鉛の粉碎特性

黒鉛は、雰囲気によるその粉碎速度が大きな影響を受ける興味深い物質である^{4), 7-10)}。ミル内では、ボール間およびボールとミル壁間に働くせん断力やボールの衝撃力が粒子に賦課されることで粉碎が進行するので、黒鉛粒子間の摩擦力が粉碎雰囲気に依存すれば、その粉碎速度も雰囲気の影響を受けるのは自明である。この観点から我々はこれまでに、ボールミルおよび振動ボールミル粉碎において、天然黒鉛の粉碎速度を低下させる要因として、水蒸気および酸素が関与していることを実験的に明らかにした^{7), 8)}。一方、上原らは振動ボールミルを用いた黒鉛の粉碎において、酸素の方がヘリウム雰囲気よりも約 8 倍粉碎速度が小さいことを示し⁹⁾、この現象は、気体雰囲気による黒鉛の摩擦係数の差で説明できると報告している。また Rowe¹⁰⁾によると、窒素雰囲気中での黒鉛の摩擦係数は酸素雰囲気中より約 3 倍大きく、これが粉碎速度の違いに起因すると結論した。さらに我々は、雰囲気が天然黒鉛の粉碎速度に与える影響を詳細に検討しており⁴⁾、天然黒鉛の粉碎速度は、酸素が存在しない真空、窒素、ヘリウム雰囲気で最も大きく、水素、乾燥空気の順に小さくなることを明らか

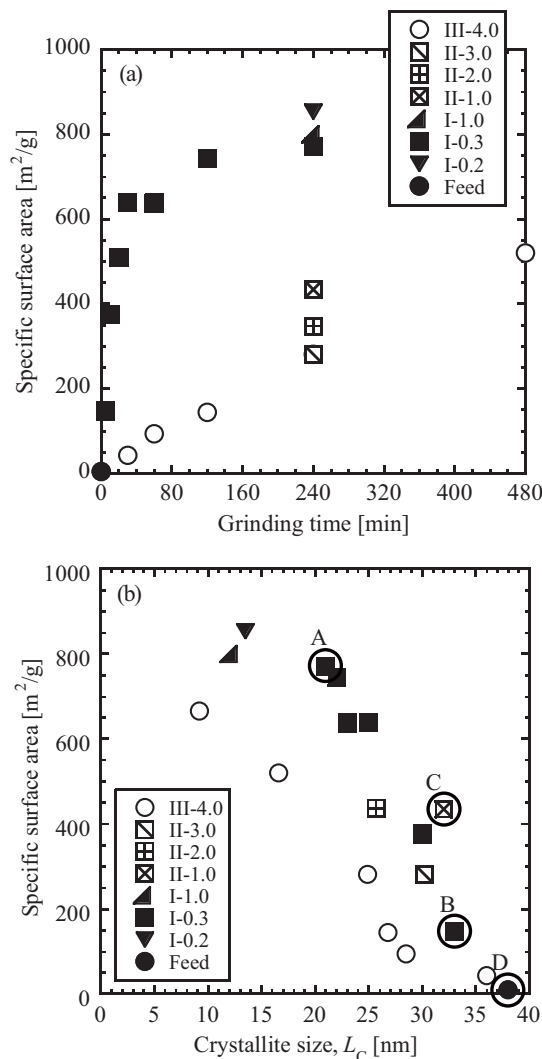


Fig. 3 (a); 粉碎時間と比表面積の関係。(b); 結晶子サイズと比表面積の関係

にした⁴⁾。本研究では、酸素を含まない雰囲気（真空および窒素）で粉碎している。そのため、粉碎速度に影響を与える因子は、主として粉碎装置の特性（装置のポット径や粉碎機種）と考えられる。

そこで、まずはじめに各粉碎条件で粉碎した天然黒鉛について、粉碎時間と比表面積の関係を調べた。Fig. 3(a)はその結果である。500 cm³ のポットを使った粉碎において、黒鉛の比表面積は、遊星ボールミル（I-XX）を用いた方が振動ボールミル（III-4.0）よりも大きく増加している。例えば、240 min 粉碎した黒鉛の比表面積は、遊星ボールミルを用いた場合 771 ~ 854 m²/g であったのに対して、振動ボールミルで 282 m²/g と明らかに異なる。遊星ボールミルは、自転と公転運動により生じる大きな粉碎力の特徴とする粉碎機である。したがって、振動ボールミルと比べて微粉化は早く進行する。

上述した粉碎機種の他に、ホット径も比表面積に大きな影響を与えた。遊星ボールミルを用いて 240 min 粉碎した黒鉛の比表面積は、ポット径が 45 cm³ (II-XX) では 282 ~ 434 m²/g となり、500 cm³ (I-XX : 771 ~ 854 m²/g) の方が 2 ~ 3 倍程度大きい。遊星ボールミルのスケールアップに関する三尾らの報告¹¹⁾によると、ミル内のボールによる衝撃エネルギーの大きさは、ボール径およびボール充填率一定とすると、ポット径の 3 乗、ポット高さおよびポット公転半径に比例するとしている。本研究の装置条件を考えると、500 cm³ ポット (ポット径 : 100.5 mm、高さ : 63 mm、公転半径 : 70.5 mm) の原料粉単位仕込み量あたりの衝撃エネルギーは、45 cm³ ポット (ポット径 : 40 mm、高さ : 36 mm、公転半径 : 70.0 mm) のその約 6 倍に相当する。500 cm³ ポットを用いた場合、60 min 以降は粉碎限界を迎えており、粉碎限界を迎えるまでの初期過程においては、装置スケールの影響を大きく受けたと考えるのは妥当である。

黒鉛の結晶性は、粉碎装置により大きく異なった。各粉碎条件において、比表面積と (002) 面の結晶子サイズ (L_c) との関係を図 3(b) に示す。振動ボールミルを用いて 240 min 粉碎した黒鉛 (比表面積 : 520 m²/g) の L_c は、17 nm であった。一方、遊星ボールミルを用いた場合、上記試料よりも大きな比表面積の黒鉛 (比表面積 : 638 m²/g) について、その L_c は 25 nm であり、高い結晶性を有している。図には示していないが、振動ボールミルの粉碎時間を 40 h まで伸ばした場合、比表面積は 665 m²/g となり、先に示した黒鉛と同程度まで粉碎できたが、 L_c は 8 nm と極めて結晶性が悪くなっていた。つまり、振動ボールミルを用いた粉碎物は、結晶子サイズの減少が遊星ボールミルと比較して顕著であった。

従来、粉碎法で比表面積の大きな黒鉛粒子を生成する場合、比表面積の増加に伴い黒鉛結晶が破壊されアモルファス化していくことが知られている。遊星ボールミルの場合、粉碎が進行しても結晶性をある程度保ち、かつ比表面積が高い粉碎物が得られる。比表面積の増加速度は、その装置スケールの影響を大きく受けるものの、結晶性を維持した粉碎が実現できている。しかし振動ボールミルでは、比表面積の増加とともにアモルファス化が進んでいる。以上のように、遊星ボールミルを用いた雰囲気制御粉碎により、高比表面積かつ高結晶性の黒鉛微粒子を生成できた。

3.2 層間化合物の合成に適した黒鉛粒子特性と触媒活性評価

Fig. 3(b) 中の特徴ある試料 (黒丸で囲まれた試料) を、黒鉛層間化合物の出発原料に用いた。使用した黒鉛は、比表面積のみが大きな試料 A (比表面積 : 770 m²/g, L_c : 21 nm)、結晶性のみが優れている試料 B (比表面積 : 147 m²/g, L_c : 33 nm)、両者が適度に優れている試料 C (比表面積 : 434 m²/g, L_c : 32 nm)、および原料黒鉛 D (比表面積 : 5 m²/g, L_c : 38 nm) である。

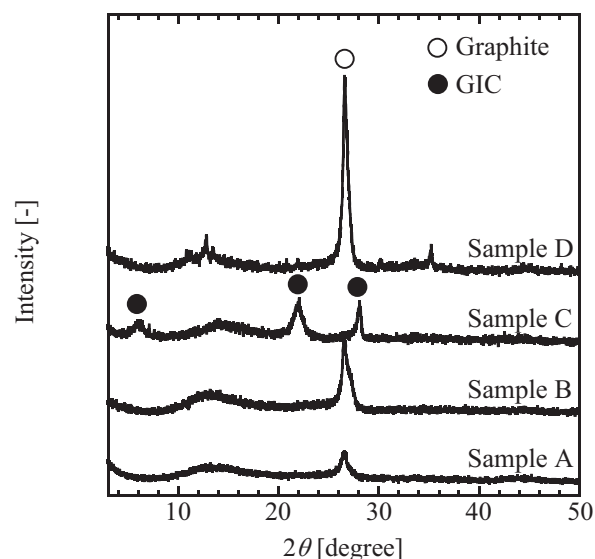


Fig. 4 各粉碎試料および原料黒鉛を出発原料として合成した物質の XRD パターン

Fig. 4 に合成した試料の XRD パターンを示す。参考のため、原料黒鉛を用いて合成した試料 D の XRD パターンには、試料 A、B と同様に黒鉛の 002 面のピーク ($2\theta = 26^\circ$) が検出された。これらの試料は層間化合物を形成せず、黒鉛の構造を保持していると考えられる。一方、試料 C (高比表面積かつ高結晶性の黒鉛微粒子) では 26° 付近の黒鉛のピークは消失し 6° 、 22° 、 28° に明瞭なピーク (●) が確認できる。これは PtCl₄-GIC を気相法で合成した文献のピーク¹²⁾と良く一致した。またこの文献では、液相法による合成も行っているが、このような明確なピークは観察されておらず、本法で合成した PtCl₄-GIC の方が、より明確な結晶構造を有する黒鉛層間化合物となっていた。これは、黒鉛粒子の c 軸方向の端面 (エッジ面) が比較的多く存在する微小粒子 (すなわち比表面積が大きい) で、かつ結晶構造が明確な黒鉛微粒子の方が、ゲスト剤分子が層間に挿入し易いことを示していると考えられる。それ以外に、すべての試料において、 15° 付近に黒鉛以外のブロードなピークが存在する。このピークは、先に示した PtCl₄-GIC とは角度が異なっており、この場合 PtCl₄-GIC が生成できているか否かは明確ではない。

Fig. 5 に、合成した各試料を用いた 1, 3- プタジエンの水素化反応の結果を示す。原料黒鉛 (試料 D) と、結晶性のみが優れた粉碎物 (試料 B) から作製した触媒について、水素化反応の転化率は 1 ~ 3 % 程度と低い。これに比べて、比表面積のみが優れる試料 A を用いると、比較的高い触媒活性を示す (転化率 : 5 ~ 15 %)。これは、比表面積が大きくなることで、白金を担持できるサイトが増加して、微細な白金が良好に分散できたものと推察される。比表面積

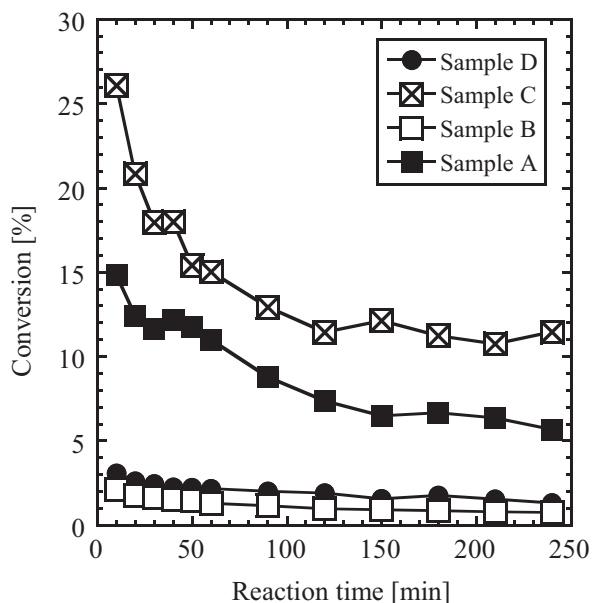


Fig. 5 触媒活性評価結果

と結晶性が適度に優れた試料Cを用いた触媒は、そのほかの試料から作製した触媒より触媒活性が高い。すなわち、結晶構造が明瞭な黒鉛層間化合物は、触媒として有用である。

4. 結論

本研究では、天然黒鉛の雰囲気制御粉碎により得られた黒鉛微粒子を用いて、黒鉛層間化合物を合成した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 遊星ボールミルを利用した雰囲気制御粉碎によって、

高比表面積かつ高結晶性の黒鉛微粒子を生成できた。

- (2) 粉碎生成物の比表面積と結晶性は、我々がこれまでの研究^{4), 7), 8)}で示した粉碎雰囲気の影響以外に、粉碎装置種やそのスケールの影響を大きく受けた。
- (3) 結晶性と比表面積の両方が適度に優れた黒鉛を出発原料とすることで、結晶構造が明瞭な黒鉛層間化合物(PtCl₄-GIC)を得た。
- (4) 上記黒鉛層間化合物は、1, 3-ブタジエンの水素化反応を促進する触媒としての可能性を示した。

参考文献

- 1) 渡辺信淳 編著: “グラファイト層間化合物”, 近代編集社, (1986)
- 2) 塩山洋: 炭素, 2002 (2002) 120-122.
- 3) O. Tanaike and M. Inagaki: Carbon, 35 (1997) 831-836.
- 4) Y. Kuga, M. Shirahige, Y. Ohira and K. Ando: Carbon, 40 (2002) 695-701.
- 5) Y. Kuga, M. Shirahige, T. Fujimoto, Y. Ohira and A. Ueda: Carbon 42 (2004) 293-300.
- 6) J.-Y. Tilquin, R. Côté, G. Veilleux, D. Guay and J.P. Dodelet: Carbon, 33 (1995) 1265-1278.
- 7) Y. Kuga, S. Endoh, H. Chiyoda and K. Takeuchi: Powder Technol., 60 (1990) 191-196.
- 8) Y. Kuga, S. Endoh, H. Chiyoda and K. Takeuchi: Powder Technol., 66 (1991) 85-88.
- 9) 上原保彦、浅井信義、田中宏明、神保元二: 化学工学論文集、4 (1978) 639-645.
- 10) G.W. Rowe: Wear, 3 (1960) 274-285.
- 11) H. Mio, J. Kano and F. Saito: Chem. Eng. Sci., 59 (2004) 5909-5916.
- 12) M. Shirai, K. Igeta and M. Arai: J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 7211-7215.