

## 吸着マイクロカロリーメトリーによるナノ多孔性炭素の水素吸着特性

豊橋技術科学大学物質工学系

松本明彦\*, 山本和正

代表的なナノ多孔性炭素である活性炭素繊維(ACF), カーボンナノチューブ(SWNT)の水素吸着挙動を, 温度 203, 223, 243 および 298K の等温条件下, 圧力範囲 0-10MPa において吸着マイクロカロリーメトリーにより特性化した。 ACF, SWNT いずれの試料についても, 水素吸着量は吸着温度が低いほど増大した。 ACF は細孔径が 0.5nm のものが 1.7nm のものより水素吸着量が大きかった。 SWNT は ACF より高い吸着量を示した。 吸着マイクロカロリーメトリーにより決定した微分吸着熱は 5~10kJ/mol であった。

Adsorption isotherms and differential adsorption heat of hydrogen on activated carbon fibers ACF and single-wall carbon nanotube SWNT were measured at a high pressure region ranging from 0 to 10 MPa and at isothermal conditions, 203, 223, 243, and 298 K. The adsorption capacity of hydrogen depended on the adsorption temperature and the micropore size of ACF: the ACF with narrower pore size of 0.5 nm exhibited higher sorption capacity than that with wider pore size (1.7 nm), and the uptakes at lower adsorption temperature were higher than those at higher one. The adsorption uptake on SWNT was the highest among all of the samples examined. The differential adsorption heat was calorimetrically evaluated as 5 ~ 10 kJ/mol, which well agreed with the isosteric heat of adsorption evaluated by Clausius-Clapeyron equation.

### 1. 緒言

水素は, 石油・石炭などの化石エネルギーの代替エネルギーとして注目されており, 燃料電池, 自動車産業などへの応用を視野に盛んに研究されている。 水素の実用に当たっては, 高密度な貯蔵を実現する必要がある, これには, 固体表面への気体分子の自発的な濃縮現象である吸着の利用が有用である。

ナノ多孔性炭素は, 単層カーボンナノチューブ SWNT の水素貯蔵体としての可能性が示唆されて以来[1], グラファイトナノファイバー [2,3] およびカーボンナノホーン[4]の貯蔵体としての応用が検討されてきた。 こうした, 貯蔵体としての可能性の探索, 新規貯蔵体の設計に当たっては, 吸着機構をエネルギー的に解析する必要がある。 しかし, 水素は分子間相互作用が弱く[5], 臨界温度が極めて低い (33K)ため, 常温近傍では凝縮性の蒸気と比べて吸着量, 吸着熱が小さい。 このため水素の吸着特性化は高圧・低温条件で行う必要がある。 本研究は, ナノ多孔性炭素への水素吸着挙動を調べるため, 新規に作成した高圧・低温条件での測定が可能な装置を用いて, 吸着等温線および吸着マイクロカロリーメトリー測定を行った。

---

Microcalorimetric Characterization of Hydrogen Adsorption on Nanoporous Carbon Materials

Akihiko Matsumoto\* and Kazumasa Yamamoto

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN E-mail: aki@tutms.tut.ac.jp

## 2. 実験

### 2.1. 試料

実験には、細孔径が異なる2種類の活性炭素繊維 ACF (アドール製, A7 および A20)ならびに単層カーボンナノチューブ SWNT(Carbon- Nanotechnologies, Inc, USA)を用いた。ACF はマイクロ黒鉛層の間隙が、細孔径が比較的均一なスリット型マイクロ孔を構成している。SWNT は、カーボンナノチューブが束状に集合しており、その間隙がマイクロ孔として機能する。

### 2.2. 細孔特性化

窒素吸着等温線は自動吸着装置 (Quantachrome, Autosorb-1-MP)を用いて、77K で測定した。測定に先立ち、試料は 423 K, 1 mPa で 12 h 前処理した。

### 2.3. 水素吸着

高圧水素吸着等温線および微分吸着熱の測定を行うため、高圧容量法吸着装置に直結した双子型伝導熱量計(Setarum, BT-2.15)を作成した。測定は、203, 223, 243 および 298 K の等温条件下で測定した。水素は純度 99.9999 % (大陽日酸)を用いた。測定に先立ち、試料を 1 mPa, 423 K で 12 h 前処理した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 炭素材料の細孔特性

A20 の窒素吸着等温線は図 1 に示すように、細孔径 2nm 以下のマイクロ多孔体に特徴的な IUPAC の分類の Ib 型であった。A7 の吸着等温線は、低相対圧部( $P/P_0 < 0.02$ )で吸着量が増加してその後一定になる Ia 型であり、A7 が細孔径分布の狭いマイクロ多孔体であることを示唆した。これに対して、SWNT は I 型と II 型を組み合わせる形に近かった。SWNT はそれぞれのナノチューブが集合して束状になっているが、ナノチューブの間隙は窒素分子が拡散できる大きさではない。従って、この吸着等温線はナノチューブ集合体のそのものの構造を反映していると考えられる。窒素吸着等温線に密度関数法(DFT)を適用して用いて求めた細孔特性を表 1 に示す。いずれの試料も高い比表面積と細孔容量を持つ。

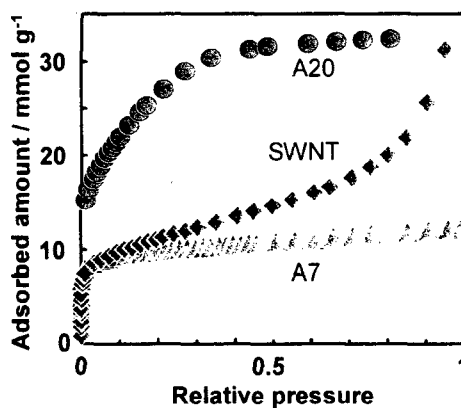


図 1 ACF および SWNT の窒素吸着等温線

表 1 ACF および SWNT の細孔特性

試料	細孔径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (mL/g)
A7	0.7	856	0.35
A20	1.5	1586	1.03
SWNT	0.6	723	0.53

### 3.2. 水素吸着

いずれの試料も50分以内で吸着平衡に達した。異なる温度条件での吸着等温線を図2に示す。高压吸着のため、実在気体性を考慮して、圧力軸は平衡フガシティー( $f$ )で示した。いずれの等温線も概ね $f < 5$  MPaの領域では吸着温度によらずヘンリー型を示し、 $f > 5$  MPaで、 $f$ の増加に伴う吸着量増加が緩やかになる。吸着温度が低いほど、同一 $f$ での吸着性が高くなり、例えば、吸着温度が298から203 Kに低下するに伴い、8MPaにおける吸着量(表面過剰量)が、A20では0.9分子/nm<sup>2</sup>から1.3分子/nm<sup>2</sup>(つまり、2.4 mmol/gから3.4 mmol/g)、A7では2.4分子/nm<sup>2</sup>から2.6分子/nm<sup>2</sup>(3.4 mmol/gから3.7 mmol/g)なった。ACFの場合、いずれの吸着温度でも、A7の方がA20より水素吸着量が大きかった。細孔径が概ね0.7nm以下のウルトラマイクロ孔への蒸気吸着では、ウルトラマイクロ孔の細孔壁のポテンシャル場の重疊によって、吸着分子-細孔表面間の相互作用が強調されるため、低圧で吸着分子が細孔充填する[6]。今回A7の方が高い吸着量を示したのは、細孔壁ポテンシャルの重疊が、蒸気でない水素の吸着にも影響することを示している。

ACFはスリット型マイクロ孔を持つ[7,8]。このマイクロ孔の細孔径を $2d$ とし、細孔壁が平行に相対するグラファイト層で構成されるとすると、水素と細孔壁の相互作用ポテンシャル $\Phi$ は、細孔の中心を含む面と水素の間の距離 $z$ と $d$ の関数として、

$$\Phi = \Phi_{g,s}(d+z) + \Phi_{g,s}(d-z).$$

となる。 $\Phi_{g,s}$ は表面-水素原子間相互作用ポテンシャルを示し、水素原子の中心からグラファイト表面まで距離 $r$ の関数として次式で表される。

$$\Phi_{g,s} = A \left\{ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{g,s}}{r} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{g,s}}{r} \right)^4 - \frac{\sigma_{g,s}^4}{3\Delta(r+0.61\Delta)^3} \right\}$$

$$A = 2\pi\rho_s \varepsilon_{g,s} \sigma_{g,s}^2 \Delta$$

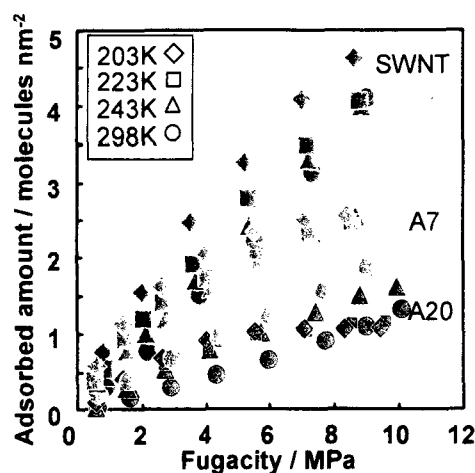


図2 ACFおよびSWNTの水素吸着等温線

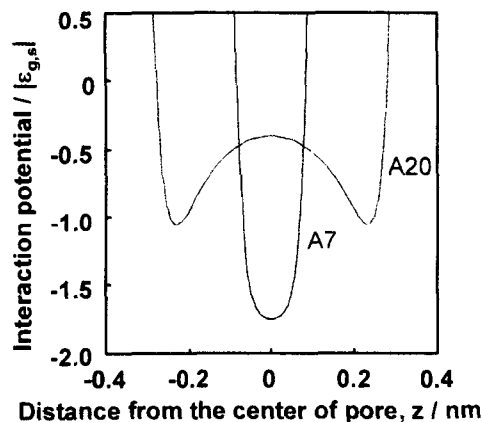


図3 水素-細孔壁間相互作用のポテンシャルプロファイル

ここで、 $\epsilon_{g,s}$ および $\sigma_{g,s}$ は、Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギーパラメータおよびサイズパラメータをそれぞれ示し、一対の炭素原子と水素原子の場合、それぞれ 30 Kおよび 0.32 nmである[9,10]。また、 $\rho_s$ と $\Delta$ は、それぞれグラファイトの原子密度( $114 \text{ nm}^{-3}$ )とグラファイト層間距離(0.335 nm)を表す。こうして見積ったA7とA20のエネルギープロファイルを図3に示した。エネルギー軸は平坦表面の場合における相互作用ポテンシャルで規格化している。A20のポテンシャル曲線には2つの極小値があるのに対して、A7はより深い最小値がある。A20の極小値は平坦表面の場合と同程度であるのに対して、A7の場合は、A20の極小値より1.66倍深い。この計算結果は水素がA7表面とより強く相互作用することを示唆しており、A7の高い吸着性は、強調されたポテンシャル場が影響するものと考えられる。

SWNTの水素吸着等温線(図2)は、ACF同様吸着温度が低いほど吸着量が高かった。また、いずれの温度でも、吸着量はACFより大きかった。微分吸着の結果からSWNTと水素分子間には特別な相互作用は存在しない。従って、この高い吸着性は、水素がカーボンナノチューブ集合体の間隙に拡散して吸着したためであろうと考えられる。間隙内部では吸着ポテンシャルの強調も起きているものと思われる。

A7の水素の微分吸着熱曲線を図4に示す。微分吸着熱 $q_{\text{diff}}$ は4~8 kJ/molであり、吸着量の増加とともに減少した。また、微分吸着熱は、吸着温度が低くなるにつれて高くなる傾向が観察された。これは、微分吸着熱 $q_{\text{diff}}$ は吸着温度 $T$ と $q_{\text{diff}} = q_{\text{iso}} - RT$  ( $q_{\text{iso}}$ : 等量微分吸着熱)の関係があることによる。Clausius-Clapeyron式を用いて吸着等温線から求めた等量吸着熱は6~7 kJ/molであり、今回の実験値および活性炭の値[11]とよく一致した。A20への吸着では、図5に示すように、初期吸着熱が15~19 kJ/molであったが、吸着の進行とともに直ちに5 kJ/mol程度に減少した。この初期吸着熱はSWNTに吸着した水素の脱離の活性化エネルギー19.6 kJ/molに良く一致した[1]。図3に示したように、A7の吸着ポテンシャルはA20よりも深かったにもかかわらず、A20の吸着熱はA7の場合と同程度であった。

SWNTの微分吸着熱はACFの場合と同様に、吸着初期で5~10 kJ/molであり(図6)、吸着量の増加とともに漸次減少した。マイクロ孔内での吸着における吸着ポテンシャルの強調の影響は、特に

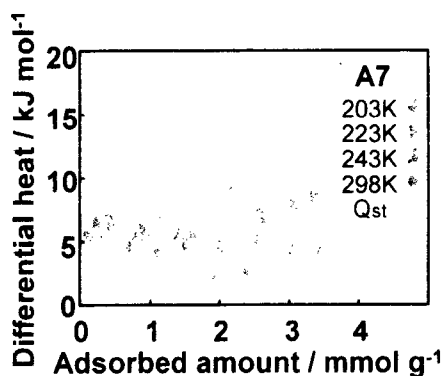


図4 A7の水素微分吸着熱

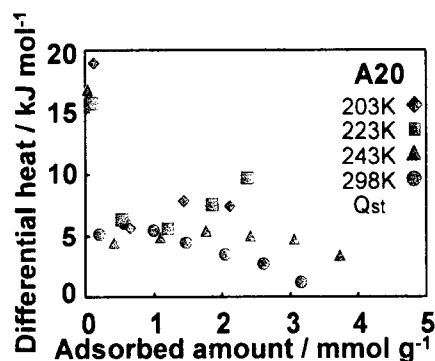


図5 A20の水素微分吸着熱

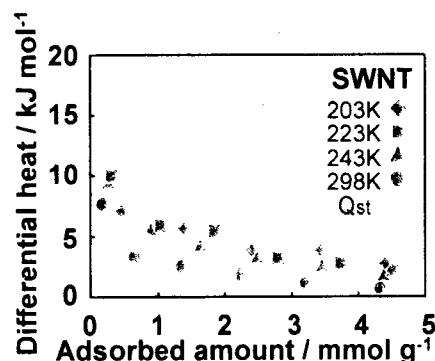


図6 SWNTの水素微分吸着熱

観測されなかった。これらの結果は、SWNT への水素の吸着機構は、ACF と同様であることを示唆している。

#### 4. 結論

低温・高圧条件で吸着マイクロカロリーメトリーを行う装置を構築した。203, 223, 243 および 298 K における ACF および SWNT の水素吸着等温線は平衡フガシティ $0\sim 5$  MPa の領域でヘンリー型であった。吸着量は吸着温度が低いほど多くなった。ACF の水素吸着は、より狭い細孔を有する A7 の方が広い細孔を持つ A20 より高い吸着性を示し、A7 細孔内での細孔壁-吸着分子間相互作用の強調が示唆された。吸着マイクロカロリーメトリーで求めた ACF の微分吸着熱は  $5\sim 7$  kJ/mol であり、等温線に Clausius-Clapeyron 式を適用して求めた等量吸着熱の値と同程度であった。SWNT の吸着量は、今回用いた試料中最も多かった。この高い吸着容量は、ナノチューブ集合体の間隙中に、吸着が起きるためと考えられる。

#### 謝辞

この研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助を受け、NEDO プロジェクト「水素安全利用等基盤技術開発」(プロジェクト番号 03015)の一部として実施したものである。

#### 引用文献

- [1] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, *Nature*, 386(1997)377.
- [2] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker and N.M. Rodriguez, *Phys. Chem. B*, 102(1998) 4253.
- [3] C. Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*, 103(1999)10572.
- [4] K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 106(2002)11132.
- [5] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1991.
- [6] For example, S.J. Gregg and K.S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> Ed, Academic Press, London, 1982, F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [7] K. Kaneko, R.F. Cracknell, D. Nicholson, *Langmuir*, 10(1994)4606.
- [8] A. Matsumoto, J. Zhao, K. Tsutsumi, *Langmuir*, 13(1997)496.
- [9] W.A. Steele, *Surf. Sci.*, 36(1973)317.
- [10] O.J. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, Chapter 3, 1954.
- [11] P. Bénard and R. Chahine, *Langmuir*, 17(2001)1950.