

ナノ炭素への水素吸着量の等温吸着式による評価

(東海大理¹, 長崎総科大²) 石川 滋¹, 山邊時雄²The Quantity of Hydrogen Adsorption on Nano-Carbons
Evaluated by Langmuir Isotherm(Tokai Univ.¹, Nagasaki Inst. of Appl. Sci.²) Shigeru Ishikawa¹, Tokio Yamabe²

【序】燃料電池駆動車を実用化するためには、容量 6wt%以上の水素貯蔵材料が必要とされる。直径が 7Å 程のナノ孔をもつ炭素材料は、この目標を達成しうる貯蔵材料の候補の一つである。筆者らは、レナード・ジョーンズポテンシャルを用いて、数種のナノ炭素への水素吸着エネルギーを求め、これらがグラファイト表面より大きい 100–200meV の値を示すことを見出している。本研究では、円形の開口をもつナノ炭素球への水素吸着のエネルギー固有値を求め、これらの値からラングミュアの等温吸着式を評価し、水素吸着量の温度・圧力依存性を調べた。

【結果】図1に開口ナノ炭素球の形状を座標軸とともに示す。球と円窓の半径はそれぞれ d と a である。水素分子は z 軸上を移動して (座標 z_0)、球内で吸着される。C–H₂ 間に(12,6)ポテンシャルを用い、連続体近似を適用するとナノ炭素球と水素分子との相互作用ポテンシャルは、

$$W(d, z_0, a) = \frac{D}{3} \left\{ \frac{1}{10(z_0/d)} \left[\frac{1}{[1 - 2(z_0/d) \cos \theta_a + (z_0/d)^2]^5} - \frac{1}{[1 + (z_0/d)]^{10}} \right] \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - \frac{5}{8(z_0/d)} \left[\frac{1}{[1 - 2(z_0/d) \cos \theta_a + (z_0/d)^2]^2} - \frac{1}{[1 + (z_0/d)]^4} \right] \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

と表される。ここで D と d_e はそれぞれエネルギーパラメータとサイズパラメーターであり、 $\theta_a = \sin^{-1}(a/d)$ である。C–H₂ 間のポテンシャルパラメーターに、グラファイト(0001)面への水素

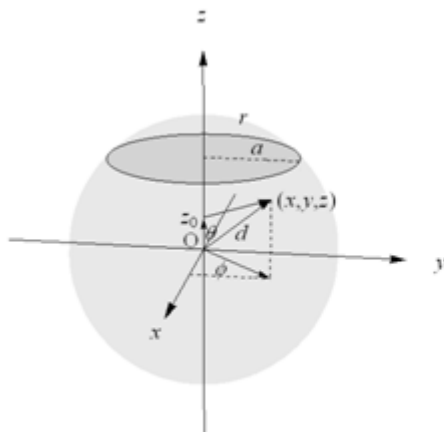
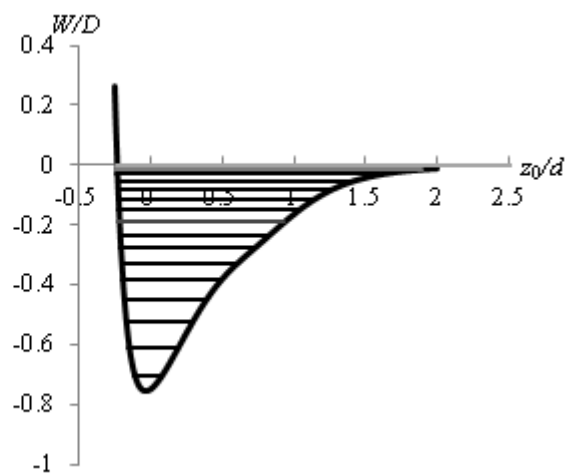


図1. 開口部をもつ球状ナノ炭素

図2 水素吸着ポテンシャル曲線と固有値 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$)

吸着実験から決定された値を採用すると、 D と d_e はそれぞれ 203 meV と 3.37Å となる。

いま $d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$ にとると、 W の最小値は $z_0=-0.13\text{\AA}$ のとき -154 meV となる。図 2 に z_0/d に対する W/D のプロットを、WKB 近似を用いて求めたエネルギー固有値とともに示す。表 1 にこれらのエネルギー固有値を、実験から得られたグラファイト(0001)面のものと比較して示す。基底状態 ($n=0$) のエネルギーを比べると、ナノ炭素球の吸着ポテンシャルはグラファイト面の約 3 倍の深さをもつ。束縛状態の数は、グラファイト面では $n=5$ の状態まで観測されているが、これに相当するナノ炭素球の状態は $n\sim 15$ の状態である。

表 1 開口ナノ炭素球 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$) と(0001)グラファイト面の水素吸着のエネルギー固有値 (meV)

n	open sphere	(0001)graphite	n	open sphere	n	open sphere
0	-143.6	-41.6	6	-56.5	12	-10.9
1	-124.3	-26.4	7	-47.4	13	-6.2
2	-107.0	-15.3	8	-38.9	14	-2.8
3	-91.6	-7.9	9	-30.8	15	-0.8
4	-78.1	-3.6	10	-23.4	16	-0.1
5	-66.5	-1.4	11	-16.7		

水素分子の運動を z 軸方向の 1 次元に限り、得られたエネルギー固有値からラングミュアの等温吸着式をもちいて吸着の被覆率を算出した。圧力 p の下での被覆率 θ は、

$$\theta = \frac{p}{p + p_0}, \quad p_0 = \frac{z_{gas} k_B T}{z_{ad} V} \quad (2)$$

である。ここで z_{gas} と z_{ad} はそれぞれ気体分子と吸着分子の 1 分子分配関数である。図 3 にナノ炭素球とグラファイト(0001)面の等温吸着式を図示する。波線は最低固有値だけから求めたものである。開口ナノ炭素球では、室温において 200bar 以上の圧力を加えると θ は 0.5 を越え、200K 以下においては約 50bar で 0.9 以上を示す。グラファイトでは、室温では高圧下でも実質的な吸着は起こらず、液体窒素温度 (77K) で圧力 50bar 以上をかけると、 θ は 0.9 以上を示す。

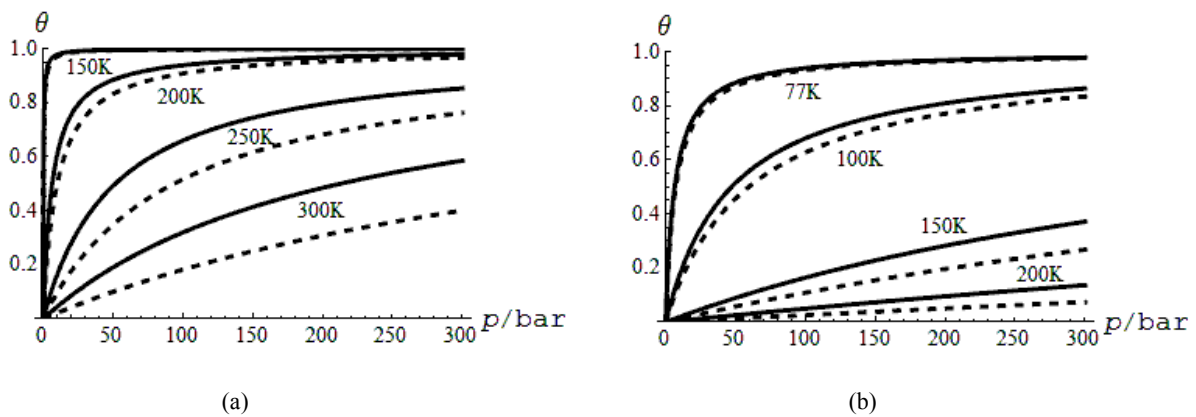


図 3. 水素吸着等温式 (波線は最低固有値のみで計算) (a) 開口ナノ炭素球 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$) (b) グラファイト(0001)面