3E03

切断された中空炭素球への水素吸着に関する理論的研究

（東海大学・理）　○石川 滋

Theoretical Study on the Hydrogen Adsorption to a Truncated Hollow Carbon Sphere

(Tokai Univ.) ○Shigeru Ishikawa

【序】活性炭やカーボンナノチューブなどの炭素材料は、軽くて安定なうえ様々な多孔質構造を取るので、これらの孔への物理吸着による水素貯蔵が試みられてきた。現在までのところ極低温下でも実用的な水素貯蔵密度は得られていないが、炭素孔径を 7 Å 程まで縮めると、水素吸着エネルギーの増大によって貯蔵密度を上げられるとの実験的ならびに理論的な予測がある[1,2]。本研究では、円形の開口部をもつ中空の炭素球への水素吸着ポテンシャルエネルギー曲線に基づいて、炭素球がつくる面心立方格子への水素貯蔵密度を見積もった。

【理論】球と開口部の半径をそれぞれ d と a とし、球の中心と開口部の中心を通る軸を z 軸に取る。水素分子を z 軸上に置いて、炭素球への水素吸着ポテンシャルエネルギーを求めると

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

が得られる。ここでθ_aは開口部周の余緯度、D はポテンシャルの深さ、d_e は球の最適半径をあらわす。C–H_2 間のポテンシャルパラメーターにグラファイト(0001)面への水素吸着実験から得られた値を採用すると，D は 203 meV、d_e は 3.37Å となる。このポテンシャルエネルギー曲線のエネルギー固有値を算出し、吸着の分配関数を求めた。

水素貯蔵密度が同温・同圧の気体水素の密度より大きくなるためには、貯蔵材料の吸着サイト密度 $\overline{N_{\mathrm{site}}}$ は下限値

$$\overline{N_0}(T)=\frac{z_{\mathrm{gas}}(T)}{z_{\mathrm{ads}}(T)} \quad (2)$$

より大きなければならない。ここで、$z_{\mathrm{gas}}(T)$ と $z_{\mathrm{ads}}(T)$ はそれぞれ気体水素と吸着水素の分配関数をあらわす。圧力を増加させると、ある圧力以上で気体の密度は貯蔵

材料の密度を上回る。この圧力(p_{max})での水素の数密度は

$$\overline{N_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ads}}}(p_{\mathrm{max}}, T) = \overline{N_{\mathrm{site}}} - \overline{N_0}(T) \tag{3}$$

で与えられる。

【結果】検討した切断炭素球の d とθ_aは、それぞれ 3.37Å と$\pi/3$である。炭素球が面心立方格子をつくると、単位格子あたりの吸着サイト数 $\overline{N_{\mathrm{site}}}$ は、球内に 4、球間の正四面体内と正八面体内にそれぞれ 8 と 4 で、合計で 16 となる。すべてのサイトが同じ分配関数をもつとして水素貯蔵密度を見積もった。表 1 に、水素貯蔵密度の温度変化を示す。温度が 300 K のとき $\overline{N_0}(T)$ は 14.5 であった。サイトあたりの占有数が小さいので、気体より高密度になるためには 16 箇所すべてのサイトの利用が必要である。p_{max} は 21bar で、このとき $\overline{N_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ads}}}$ は単位格子当たり 1.5 となった。温度が 200 K 以下では、$\overline{N_0}(T)$ は 1 以下となる。温度が 200 K で、16 箇所のサイトを利用できる場合、p_{max}=149 bar において$\overline{N_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ads}}}$ は 15.3 となり、体積密度 18.1 g L^{-1} と重量密度 1.4 wt%が得られる。これらはまだ目標値(40 g L^{-1} と 5.5 wt%)の半分以下である。

表1　温度Tにおける炭素球がつくる面心格子の水素貯蔵密度: $\overline{N_{\mathrm{site}}}$, 単位格子中の吸着サイト数; $\overline{N_0}(T)$, $\overline{N_{\mathrm{site}}}$の下限値; $p_{\mathrm{max}}(T)$, 気体の密度が貯蔵材料の密度を上回る圧力; $\overline{N_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ads}}}(p_{\mathrm{max}}, T)$, $p_{\mathrm{max}}(T)$での水素数密度; d_{v}, 体積密度; d_{g}, 重量密度.

T/K	$\overline{N_{\mathrm{site}}}$	$\overline{N_0}(T)$	$p_{\mathrm{max}}(T)$/bar	$\overline{N_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ads}}}(p_{\mathrm{max}}, T)$	d_{v} /g L^{-1}	d_{g} wt%
150	4	0.0	29	4.0	4.7	0.4
	8		58	8.0	9.4	0.7
	12		87	12.0	14.1	1.1
	16		117	16.0	18.9	1.5
200	4	0.7	32	3.3	3.9	0.3
	8		71	7.3	8.7	0.7
	12		110	11.3	13.4	1.1
	16		149	15.3	18.1	1.4
250	8	4.2	46	3.8	4.4	0.4
	12		95	7.8	9.2	0.7
	16		143	11.8	13.9	1.1
300	16	14.5	21	1.5	1.7	0.1

参考文献

[1] K. M. Thomas, Catalysis Today **120**, 389 (2007).

[2] S. Ishikawa, T. Yamabe, Appl. Phys. A **114**, 1339 (2014); *ibid*., A **119**, 1365 (2015).