熱処理温度の異なる炭素材料から調製したCsC₂₄による水素, 重水素, 窒素, アルゴンの吸収

Sorption of H₂, D₂, N₂ and Ar by CsC₂₄ prepared from carbons heat treated at different temperatures

阿久沢 昇^{**}, 田嶋健史^{*}, 曾根田 靖^{**}, 高橋洋一^{***}

Noboru Akuzawa^{**}, Takeshi Tajima^{*}, Yasushi Soneda^{**} and Yoichi Takahashi^{***}

CsC₂₄ samples were prepared from artificial graphite materials, derived from petroleum cokes and additional pitch binder, with different heat-treatment temperatures (HTTs) between 1300 and 2800 °C. The sorption isotherms for the systems, CsC₂₄-H₂, -D₂, -N₂ and -Ar at 77K were determined. All the CsC₂₄ samples were able to take up these molecules, irrespective of the HTT of the host materials. The saturated amount of sorption, $(n_{\text{molecule}}/n_{\text{Cs}})_{\text{sat}}$, increased with HTT of the host carbons. For H₂- and D₂-sorption, $(n_{\text{molecule}}/n_{\text{Cs}})_{\text{sat}}$ increased monotonically with HTT from HTT-1300 up to -2000, and then stepwise increase was observed from HTT-2000 up to -2800. This behavior was considered to be a manifestation of the drastic change of the structure of host carbons at around HTT-2000. The sorption isotherms were well fitted by the Langmuir equation. This fact suggested the sorbed molecules are accommodated in the interlayer nanospace even for CsC₂₄ samples prepared from carbons with low HTT such as HTT-1300.

KEYWORDS : Intercalation compounds, Intercalation, Absorption, Host effect

1. 緒言

アルカリ金属-黒鉛層間化合物は層間のナノスペースに水素をはじめとして種々の分子を収容できる^{1), 2)}。分子吸蔵挙動に対するホスト炭素材料の効果については、これまでにいくつかの報告がなされている。Lagrangeら³⁾は天然黒鉛と石油コークスを出発物質として1250℃で熱処理した炭素材料(以下HTT-1250炭素材料などと略記。HTTは熱処理温度(heat-treatment temperature)を表す)から異なる濃度のカリウム-黒鉛層間化合物(KC_x; x=8~48)を調製して77Kでの水素吸蔵アイソサームを決定した。飽和吸蔵量をカリウム濃度(K/C)に対してプロットしたところ、天然黒鉛をホストとする化合物(KC_x)ではKC₂₄~48の範囲で飽和吸蔵量は一定(カリウム1モル当たり1.9モルの水素が吸蔵される)となり、それより高濃度のKC₈~24の範囲ではKC₈とKC₂₄の2相が共存するとして計算した結果に実験値がよく一致することを見出した。一方HTT-1250炭素材料をホストとする場合には全体として吸蔵量が少ないものの、カリウム濃度が高い領域(KC₈~16)では天然黒鉛をホストとするKC_xよりも吸蔵量が大きくなることを確認した。TeraiとTakahashi⁴⁾⁻⁶⁾はKC_xによる水素吸蔵の同位体効果について検討した結果、石油コーク

スを出発物質とするHTT-1500炭素材料から調製したKC₁₂が最大の同位体分離能を有し、水素・重水素(H₂-D₂)で分離係数が10.2、水素・水素化トリチウム(H₂-HT)で4.7となることを報告している。水素吸蔵のほかにもCsC₂₄によるエチレン吸蔵⁷⁾やKC₂₄による有機分子の吸蔵⁸⁾などにおけるホスト効果なども報告されている。

以上のようにアルカリ金属-黒鉛層間化合物の分子吸蔵について比較的多くの知見が得られているが、ホスト効果や分子種の効果に着目した系統的な研究はほとんど行われていない。本報告ではホスト効果と分子種の効果を明らかにすることを目標として、石油コークスを主成分とする人造黒鉛材料を1300~2800℃の範囲で熱処理した炭素材料からCsC₂₄を調製し、水素、重水素、アルゴン、窒素の各分子の吸蔵アイソサームを77Kで決定し、これらの分子の吸蔵挙動に対するホスト効果や分子種の効果について検討した結果をまとめた。

2. 実験

2.1 試料

石油コークスを主成分としピッチをバインダーとして作製した人造黒鉛ブロック(SEC社製)を1300, 1500, 1750, 1900, 2000,

✦ Corresponding Author, E-mail: noboru@tokyo-ct.ac.jp

(平成16年5月13日受理, 平成16年6月7日採択)

* 東京工業高等専門学校: 〒193-0997 八王子市桐田町1220-2

* Tokyo National College of Technology: 1220-2 Kunugida, Hachioji-shi, Tokyo 193-0997, Japan

** 産業技術総合研究所: 〒305-8569 つくば市小野川16-1

** National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

*** 中央大学理工学部(現在連絡先(自宅)): 〒107-0062 港区南青山4-5-25

*** Department of Applied Chemistry, Chuo University (present address): 4-5-25 Minamiaoyama, Minato-ku, Tokyo 107-0062, Japan

2100, 2200, 2400, 2800 °Cの各温度で熱処理して熱処理温度の異なる炭素材料を準備した。このうち1300～2400 °Cの試料については電気炉(進成電炉(株)製)を用いて熱処理を行った。また2800 °C熱処理試料は(株)SECから提供されたものである。これらの試料の特性は既報^{9) - 11)}に記した。アルカリ金属は市販品(株)レアメタリック, 純度: Rb, 99.5 %; Cs, 99.95 %)を使用した。

2.2 CsC₂₄の調製

金属セシウムと炭素材料を1:24のモル比になるように秤取し, ガラス製反応管内の別々の場所にセットして真空下で封管した。この反応管を250 °Cの電気炉内に置き, 金属セシウム蒸気を炭素材料に接触・反応させた。数日間反応させた後さらに350～400 °Cでアニールした。RbC₂₄の合成も同様にして行った。

2.3 分子吸蔵アイソサームの決定

調製されたCsC₂₄をアイソサーム測定装置に取り付け, 定容法によって77KにおけるH₂, D₂, N₂, Arの各分子の吸蔵アイソサームを決定した。

3. 結果

熱処理温度の異なる9種類の炭素材料から調製したCsC₂₄によるH₂, D₂, N₂およびArの77Kにおける吸蔵アイソサームをFigs.1～4に示した。ホスト炭素材料の熱処理温度に関係なく, すべてのCsC₂₄試料で分子吸蔵が確認された。Csをインターカレーションする前の炭素材料についても同様に吸着アイソサームの測定を行ったところ, 吸着量は無視し得るほど小さかったのでCsC₂₄による分子吸蔵は層間ナノスペースによるものと考えられた。Csインターカレーションによる炭素層間距離の増大は低温熱処理試料でも確認されており¹⁰⁾, 妥当な結果といえる。水素吸蔵アイソサームでみられるように飽和吸蔵量は熱処理温度が高くなるにつれて大きくなっており, ナノスペースの構造や容積については熱処理温度の影響が顕著に現れるものと考えられる。HTT-2800炭素材料をホストとするCsC₂₄でも飽和吸蔵量(n_{H_2}/n_{Cs})は約1.8であり, 天然黒鉛をホストとしたときの値(1.9³⁾～2.0¹¹⁾)

Fig.1 H₂-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ prepared from : (■) 1300 °C carbon ; (◇) 1500 °C carbon ; (▲) 1750 °C carbon ; (×) 1900 °C carbon ; (○) 2000 °C carbon ; (●) 2100 °C carbon ; (◆) 2200 °C carbon ; (△) 2400 °C carbon ; (□) 2800 °C carbon.

Fig.2 D₂-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ prepared from : (■) 1300 °C carbon ; (◇) 1500 °C carbon ; (▲) 1750 °C carbon ; (○) 2000 °C carbon ; (●) 2100 °C carbon ; (◆) 2200 °C carbon ; (△) 2400 °C carbon ; (□) 2800 °C carbon.

Fig.3 N₂-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ prepared from : (■) 1300 °C carbon ; (◇) 1500 °C carbon ; (▲) 1750 °C carbon ; (×) 1900 °C carbon ; (○) 2000 °C carbon ; (●) 2100 °C carbon ; (◆) 2200 °C carbon ; (△) 2400 °C carbon ; (□) 2800 °C carbon.

Fig.4 Ar-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ prepared from : (■) 1300 °C carbon ; (◇) 1500 °C carbon ; (▲) 1750 °C carbon ; (×) 1900 °C carbon ; (○) 2000 °C carbon ; (●) 2100 °C carbon ; (◆) 2200 °C carbon ; (△) 2400 °C carbon ; (□) 2800 °C carbon.

に比べて若干小さい。

アルカリ金属のサイズ効果を見るためにHTT-2000炭素材料からRbC₂₄を調製し、CsC₂₄と同様にしてアイソサームを決定した。

Fig.5 (a) N₂-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ (▲) and RbC₂₄ (●) prepared from 2000 °C carbon : (b) Ar-sorption isotherms (77K) of CsC₂₄ (▲) and RbC₂₄ (●) prepared from 2000 °C carbon.

Fig.6 Langmuir plots for the sorption isotherms of CsC₂₄ (HTT-2000) : (a) H₂ ; (b) D₂ ; (c) N₂ ; (d) Ar.

Fig.5にN₂とArについてのアイソサームを同じHTT-2000炭素材料から調製したCsC₂₄と比較して示した。N₂では吸蔵量に大きな差は認められないが、Arの場合にはRbC₂₄の吸蔵量はCsC₂₄の約2/3となっている。イオンサイズの低下によってナノスペースのc軸方向高さが減少し、その結果Arのような大きい分子は吸蔵されにくくなっていると考えられる。

4. 考 察

4.1 吸蔵特性

HTT-2000炭素材料から調製されたCsC₂₄のH₂, D₂, N₂, Arの吸蔵アイソサームをLangmuirの吸着等温式にフィットさせた結果を**Fig.6**に示した。すべての分子に対して直線となり、CsC₂₄の吸蔵アイソサームはLangmuir式に従うことが確認された。これは熱処理温度に関係なく、本実験で用いたすべてのCsC₂₄試料に共通であった。このことから黒鉛構造が未発達の低温処理炭素から調製されたCsC₂₄でも基本的には黒鉛構造の発達した炭素材料をホストとするCsC₂₄と同様なナノスペースを有するものと推測される。

分子吸蔵がLangmuir式に従うということは単分子層吸着と類似の現象であることを意味しており、CsC₂₄のナノスペースが分子サイズに匹敵する大きさであること²⁾と対応している。通常の単分子層吸着モデルは吸着サイトが自由表面で被吸着分子は吸着サイトに容易に出入り可能である。ところがここで対象となっているCsC₂₄の場合には上下をグラフェン層に挟まれた狭い二次元空間に、端面から吸蔵されてゆく過程が含まれる。それにもかかわらずLangmuir式に従うということは、分子サイズがナノスペースの大きさに比較して同程度であるということが重要なのであると考えられる。実際にCsよりもイオン半径の小さいKの化合物(KC₂₄)への水素吸蔵では、低压領域でLangmuir式に従わな

Fig.7 Saturated amount of sorption plotted as a function of molecular diameter : (■) 1300 °C carbon ; (◇) 1500 °C carbon ; (▲) 1750 °C carbon ; (×) 1900 °C carbon ; (○) 2000 °C carbon ; (●) 2100 °C carbon ; (◆) 2200 °C carbon ; (△) 2400 °C carbon ; (□) 2800 °C carbon.

いことが確認されている¹⁾。これは炭素-炭素層間を押し広げるための余分なエネルギーを必要とするからであると考えられる。

4.2 分子の大きさの効果

CsC₂₄による飽和吸蔵量 $(n_{\text{molecule}}/n_{\text{Cs}})_{\text{sat}}$ を分子径に対してプロットした結果を **Fig.7** に示した。H₂ (D₂) や N₂ のような分子の場合には分子軸と垂直方向の径を示している。H₂ (D₂) に比べて N₂ や Ar の飽和吸蔵量は小さくなっている。H₂ の場合にはナノスペースの大きさと分子径とがほぼ同じであるのに対して、N₂ や Ar では分子径がナノスペースの大きさに比べて大きいために、吸蔵過程ではナノスペースを押し広げる必要があると考えられる。その結果として吸蔵の自由エネルギー変化の絶対値が減少するものと推察される。

N₂ と Ar を比較すると、N₂ に比べて Ar ではホストの影響が大きく、飽和吸蔵量が 0.5 ~ 1.3 と大きく変動していることが特徴的である。Ar は吸蔵速度がほかの分子に比べて著しく遅いという点でも特異的であった。今後さらに大きさの異なるほかの分子の吸蔵挙動と比較検討することは興味深いと思われる。

4.3 ホスト炭素材料の効果

CsC₂₄による H₂, D₂, N₂, Ar の飽和吸蔵量をホスト炭素材料の熱処理温度 (HTT) に対してプロットした結果を **Fig.8** に示した。H₂ と D₂ の場合には HTT-1300 ~ 2000 まで HTT の増加とともに飽和吸蔵量がゆるやかに増加し、HTT-2000 を起点としてさらに HTT に対して増加するといった2段階のステップ状の増加曲線が得られた。これは HTT-2000 以上でそれまでとは異なる構造規則性が発達していることを示唆している。N₂ と Ar の場合も基本的には H₂ や D₂ と類似した HTT 依存がみられるが、HTT-2000 付近での異常な挙動が特徴的である。

Oberlin の黒鉛化メカニズムのモデル¹²⁾ によれば易黒鉛化性炭素の HTT-1300 ~ 1500 では基礎構造単位 (Basic Structural Unit ; BSU) が c 軸方向に重なって歪んだ柱状 (distorted columns) となっており、HTT-1500 ~ 2000 でそれらが a 軸方向に成長して折れ曲がりを伴った層状構造 (distorted layers) となり、HTT-2000 以

Fig.8 Saturated amount of sorption plotted as a function of HTT of carbon samples : (●) H₂ ; (◆) D₂ ; (▲) N₂ ; (■) Ar.

Fig.9 Plots of saturated amount of sorption vs. $L_c(002)$: (□) H₂ ; (○) D₂ ; (△) N₂ ; (◇) Ar.

上で平坦化が進むと説明されている。**Fig.8** に示した H₂ と D₂ の結果は Oberlin のモデルとよく対応しており、上述のような飽和吸蔵量の HTT 依存性が 2000 °C を境にして異なっているということが層面の発達と関係があることを示唆している。これに対して N₂ と Ar の場合には 2000 °C で極小が観測され、H₂ や D₂ とは若干異なっている。極小の原因については現時点では不明であるが、分子サイズの大きい場合には炭素層の平坦化が始まるときに誘起されるなんらかの構造欠陥の影響を強く反映している可能性が推測される。

熱処理温度が 1900 °C 以下の炭素材料ではアクセプターのインターカレーションは生じないことが IBr⁹⁾ や FeCl₃¹³⁾ の系で確認

されており、これらの炭素材料の電子構造が未発達でゲストとの電荷移動相互作用が生起しないと考えることもできる。本研究で用いたCsC₂₄のラマン分光測定結果¹⁰⁾によるとHTT<2000℃のサンプルではGバンドピークの高波数側へのシフトがみられず、電荷移動相互作用が不十分であることが観測されている。このようにホスト炭素材料の熱処理温度が2000℃を境にしてインターカレーション反応や生成物の特性に大きな影響を及ぼすことは興味深い。

構造パラメータとの関連をみるために、飽和吸蔵量をホスト炭素材料の結晶子の大きさ($L_c(002)$)に対してプロットしたところ、Fig.9に示したような結果が得られた。どの分子に対しても $L_c(002)<40\sim60\text{nm}$ では飽和吸蔵量が結晶子のc軸方向厚みの増大とともにほぼ直線的に増加し、 $L_c(002)$ が40~60nm以上では一定となっている。

5. 結 論

1300℃~2800℃の間の異なる温度で熱処理した9種類の炭素材料からCsC₂₄を調製し、77KにおけるH₂、D₂、N₂、Arの吸蔵アイソサームを決定した。その結果すべてのCsC₂₄試料でこれらの分子の吸蔵が確認され、いずれもLangmuirの吸着等温式に従うことが確認された。吸蔵挙動は熱処理温度2000℃を境として異なることが示された。

謝 辞

本研究を実施するにあたって(株)エスイーシーの鶴本照啓氏から人造黒鉛材料をご提供いただきました。深く感謝致します。

文 献

- 1) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A333** (1973) 51-67.
- 2) Y. Takahashi, *TANSO* **1993** [No.160] 301-311 [in Japanese].
- 3) P. Lagrange, A. Metrot and A. Herold, *C. R. Acad. Sc. Paris t.275, Ser. C* (1972) 765-767.
- 4) T. Terai and Y. Takahashi, *J. Nucl. Sci. Technol.* **18** (1981) 643-644.
- 5) T. Terai and Y. Takahashi, *Synth. Met.* **7** (1983) 49-55.
- 6) T. Terai and Y. Takahashi, *Carbon* **26** (1984) 91-95.
- 7) N. Akuzawa and Y. Takahashi, *TANSO* **1995** [No.170] 295-297 [in Japanese].
- 8) H. Sakuno, A. Ogawa, N. Akuzawa and Y. Takahashi, *TANSO* **1990** [No.145] 238-242 [in Japanese].
- 9) N. Akuzawa, K. Kaneko, K. Miyata, Y. Soneda and Y. Takahashi, *TANSO* **1999** [No.190] 229-232.
- 10) N. Akuzawa, M. Watanabe, T. Tajima, Y. Soneda, R. Matsumoto and Y. Takahashi, *Synth. Met.* **125** (2002) 147-151.
- 11) Y. Takahashi, Y. Yoshikawa, N. Akuzawa and Y. Soneda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111** (2003) 35-39.
- 12) A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **22** (1989) 1-144.
- 13) O. Tanaike, Y. Hoshino and M. Inagaki, *Synth. Met.* **99** (1999) 105-110.