
炭素体および炭素—金属錯合体による水素の可逆的吸蔵に関する研究

Study on reversible sorption of hydrogen over carbon or carbon-metal complexes

代表研究者 九州大学生産科学研究所教授 竹下 健次郎
Prof., Res. Inst. of Industrial Sci., Kyushu Univ. Kenjiro TAKESHITA

協同研究者 東京大学名誉教授 功刀 泰碩
Prof. Emeritus, Tokyo Univ. Taiseiki KUNUGI

九州大学生産科学研究所助教授 持田 勲
Assoc. Prof., Res. Inst. of Industrial Sci., Kyushu Univ. Isao MOCHIDA

The syntheses of carbonaceous compounds which have large abilities of the storage of hydrogen were investigated and the sorption of hydrogen with intercalation compounds and amorphous carbon-metal systems were also investigated.

Mesophase spheres which have lamellar structures like graphite were synthesized from several aromatic hydrocarbons containing a five membered ring. Acenaphthylene yielded large spheres (ca. 1 mm diameter) and a new type of sphere in good yields under several reaction conditions. It was found that any type of carbonaceous compound can be synthesized by choosing proper reaction conditions.

Catalytic graphitization of four kinds of carbon fibers, carbon black and mesophase sphere was investigated to produce graphite-like carbons which form proper stages of intercalation compounds with potassium. By controlling catalyst amounts and heat-treatment conditions, various carbons of desired extent of graphitization were obtained regardless of the kinds of starting materials.

Intercalation compounds with potassium were synthesized using several graphitized carbons and it was revealed that the formed stages and the ability of hydrogen sorption at 77 K were depended on the structure of graphitized carbons.

Hydrogen storage with amorphous carbon materials impregnated with transition metals at 350-450°C were remarkably depended on the size of metals, coverage of metals, kinds of metals and the temperature. Hydrogen adsorbed dissociatively on the carbon by spillover phenomena through metals and the active sites of carbons were their radical sites.

Based on these results, it is promising to design the syntheses of the better carbonaceous compounds for the storage of hydrogen.

研究目的

水素は将来の重要な二次エネルギーとして注目されているが、液化温度が著しく低いため小規模貯蔵が困難であり、自動車などの移動システムでの利用が困難視されている。現在提案されているマグネシウム系合金に吸蔵させる方法は、その水素吸蔵量が容器重量の1%にすぎず不十分であ

る。また、その他の金属間化合物を用いる場合も同様の難点がある。

本研究は、炭素体の水素吸蔵能力に着目し、新しい炭素体、および炭素—金属錯体の合成ならびに構造に関する研究と、その水素吸・脱着能のテスト、吸着状態および安全性に関する研究との密接な接合により、重質油から、軽く、しかも安

定、安価な水素吸蔵能の大きな炭素体の開発の基礎を確立することを目的とする。

研究経過と成果

1. 炭素材の製造

一般に、高表面積を有する水素吸蔵用炭素-金属錯合体の形成に有利な構造であると考えられている炭素材の一つとして、黒鉛、または黒鉛類似の炭素化合物が挙げられる。これらの前駆体としては、黒鉛類似のラメラ構造を有するとされる異方性小球体、易黒鉛化性を示す異方性ニードル状炭素、触媒黒鉛化が可能なポリアクリロニトリル系 (PAN) 炭素、カーボンブラックなどが考えられる。本研究では前2者の調製条件および各炭素体の触媒黒鉛化について検討を加えた。

1.1 異方性小球体 (球晶) の合成

異方性小球体 (球晶) は、ニードルコックスを

生成するような芳香族化合物やピッチなどを加熱炭化すると、400~450°C の温度で光学的に等方性のマトリックス中に生成する光学的異方性を示す小球体で、黒鉛類似のラメラ構造を有しており、アルカリ金属との層間化合物を形成するための前駆体として期待される。しかし球晶の収率は一般に低いため、従来より高収率で取得する方法の検討を行なった。Table 1 に、6種の5員環を含む芳香族炭化水素を種々の条件下で炭化した結果を示した。無触媒、昇温速度 150°C/hr, 600°C 保持 (2 時間) の炭化条件では、異方性流れ構造を示したのはアセナフチレン、デカサイクレンのみで、450°C 保持ではアセナフチレンのみが最大直径数 10 μm の球晶を生成した。このように炭化反応性は出発物質の化学構造に強く依存している。また、上記条件で良好な炭化性を示したアセ

Table 1. Yields¹⁾ and optical features of carbon from aromatic sample containing five-membered ring.

Carbonization temperature	Without catalyst				With AlCl ₃ ²⁾				
	450°C		600°C		450°C		600°C		
Yield (Y: %) and Features ³⁾	Y	F	Y	F	Y	F	Y	F	
Acenaphthylene	4)	52.0	SM	47.2	FS	92.3	FS	65.7	FS
	5)	63.2	SM	59.3	FS	—	—	—	—
	6)	84.3	MCF	—	FS ⁷⁾	—	—	—	—
Decacyclene	4)	98.8	Non	72.2	FS	94.8	CM	92.8	FS
Truxene	4)	69.0	Non	62.3	Iso	87.3	FS	76.5	FS
Acenaphthene	4)	—	S	—	S	91.1	FS	58.6	FS
	5)	42.0	Non	39.8	FS	—	—	—	—
Fluorene	4)	—	S	—	S	80.3	FS	54.2	FS
	5)	—	S	—	S	—	—	—	—
Fluoranthene	4)	—	S	—	S	87.1	SM	60.4	FS
	5)	—	S	—	S	—	—	—	—

$$1) \text{ Carbonized Yield (\%)} = \frac{\text{weight of coke (g)}}{\text{weight of hydrocarbon (g)}} \times 100$$

2) 0.3 mole ratio to the aromatic hydrocarbon.

3) Abbreviation of Optical Features

SM: Spherical mesophase, LSM: Large spherical mesophase,

MCF: Mesophase like chrysanthemum flower petal, Iso: Isotropic,

CM: Coalesced mesophase, FS: Flow structure, Non: Not-carbonized, S: Sublimed.

4) Non-refluxing carbonization, rate of temperature increase 150°C/hr.

5) Non-refluxing carbonization, rate of temperature increase 600°C/hr.

6) Refluxing carbonization, rate of temperature increase 150°C/hr.

Refluxing temp.: around 380°C.

7) The carbonization temperature increased after the reflux ceased.

ナフチレンは、昇温速度を 600°C/hr に加速すると保持温度 450°C で、直径約 1 mm に達する大球晶が得られ、炭化を還流条件下で行なうと、菊花弁状の形態を有する異方性小球体が生成した。触媒の使用によっても球晶発生、炭化性は変化したし、配向性の向上と球晶発生温度の低下が認められた。以上のように球晶の製造について原料、反応条件の設定が極めて重要であることがわかるが、これらの知見により重質油から高収率で球晶を得ることが可能であるとの見通しを得た。

更に、異方性ニードル状炭素、超微粒異方性モザイク状炭素、ならびに光学的等方性炭素についても、その製造条件について検討した結果、原料重質油あるいはピッチを構成する成分の相性の改善、触媒の選択（塩化アルミニウム、塩化鉄、アルカリ金属など）、炭化条件（昇温速度、保持温度、加熱時間など）の適当な設定により、目的の

炭素体の合成が可能であるとの見通しが得られた。

1.2 触媒黒鉛化による黒鉛、黒鉛類似化合物の合成

水素吸蔵体、ことに層間化合物形成体としての炭素材は黒鉛化処理により適度の黒鉛化度が得られ、広表面積を有すると同時に、取扱いが容易な

Table 2. Crystallographic parameters of carbon fibers

$d_{002}/L_c^{(002)}$ (Å)	HTT		
	2,500°C ¹⁾	1,400°C ²⁾ 0.5 hr	2,000°C ²⁾ 1/2 hr
IsoPCF	—	3.417/110	3.358/>1,000
PANCF	3.414/100	3.388/110	3.357/>1,000
PheRCF	—	3.411/94	3.357/>1,000
MesoPCF	3.368/320	3.362/250	3.358/560

¹⁾ without catalyst

²⁾ Cr₂O₃ 30 wt % (Cr/C=0.099)

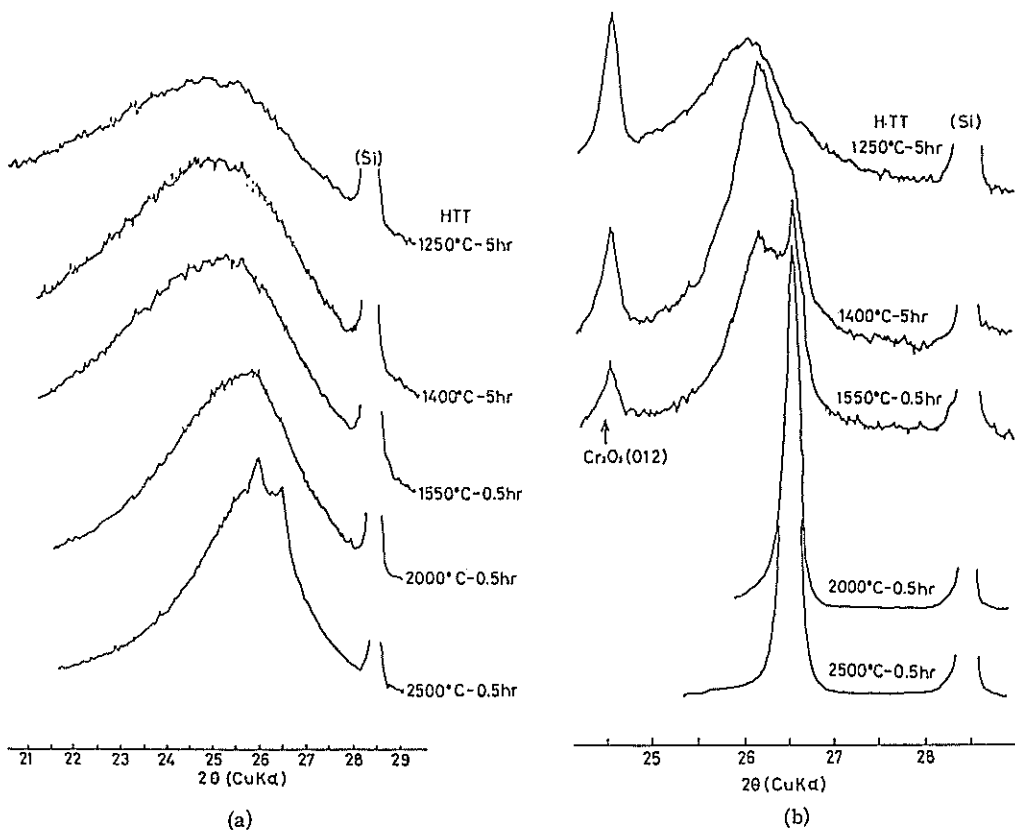


Fig. 1. Catalytic graphitization of IsoPCF
(a) without catalyst, (b) with 30 wt % Cr catalyst

形状であることが重要である。このような条件を満たすものとしては、上述の球晶、炭素繊維、カーボンブラックなどが挙げられよう。そこで、市販の容易に入手可能なものも含め、4種の炭素繊維、球晶、カーボンブラックにつき、種々の条件下で触媒黒鉛化を検討した。

各種炭素繊維の触媒黒鉛化の結果を Table 2 に示した。等方性ピッチ系炭素繊維 (IsoPCF) は Fig. 1 に示したように、2,500°C で単独で黒鉛化すると、 $2\theta=26.0^\circ, 26.5^\circ$ にブロードで小さい X 線回折ピークを示すのみで黒鉛化度は極めて低く、乱層構造をある程度示す難黒鉛化性炭素である。これに、クロム、酸化クロムを 30 wt% 乳鉢中で混合して加熱処理すると、1,400°C、5 hr でピークの線幅は著しく減少し、1,550°C で黒鉛がかなり生成し、更に 2,000°C 以上の処理で、黒鉛に相当する $2\theta=26.5^\circ$ のピークのみを与え、全体が黒鉛に転化した。また、結晶子の大きさも、 $L_{c(002)} > 1,000 \text{ \AA}$ と、極めて良好な黒鉛となることがわかった。

更に、IsoPCF について触媒添加量の効果を調べた。2,000°C、2 hr 処理に比べ、2000°C、1 hr 処理後、2,500°C、1/3 hr 処理する方が触媒量が少なくできた。また、1,800°C、1 hr 処理後、1,900°C、1/2 hr 処理しても 2,000°C 処理より黒鉛化が良好に進行すること、1,900°C 以上の処理では、処理後炭素体中にクロム化合物が検出されなかったことを考え併せ、クロム化合物が昇華により消失しないような温度で、しかも触媒として有効に作用する温度範囲を選べば、触媒量を減らしても良好な黒鉛化が可能と考えられる。

PAN 系炭素繊維 (PANCF)、フェノール樹脂系炭素繊維 (PheRCF) も IsoPCF とほぼ同様の

挙動を示し、2,000°C 以上の処理で、結晶子が 1,000 Å 以上の黒鉛を合成することができた。これらに対し、無触媒黒鉛化処理でも、ほぼ黒鉛に近い面間隔を示す、易黒鉛化性のメソフェーズピッチ系炭素繊維 (MesoPCF) は、触媒を添加しても、結晶子は 560 Å と低い値を示した。また、他の炭素繊維は、触媒黒鉛化処理後、X 線回折線は 1 本であるが、MesoPCF は 2 本のピークを示し、部分的に黒鉛化が進行していることを示した。このような MesoPCF の低い触媒黒鉛化性は、構成炭素の触媒との反応性が低いためと考えられる。

これらの触媒黒鉛化した炭素繊維は、光学的には、1,550°C で微細モザイク、あるいはモザイク組織を呈し、それ以上の温度では、黒鉛化度の上昇に対応してモザイク組織のサイズの増大が認められた。また、走査電子顕微鏡観察により、表面構造が平滑から、板状小片が集積した凸凹に大幅に変化することが認められた。

水素吸蔵体としての炭素体は取り扱いやすい形状であることが望ましい。炭素繊維を長繊維の形状を保持したまま黒鉛化するため、硝酸クロムを

Table 3. Crystallographic parameters of carbon fibers graphitized by catalyst impregnation

	HTT
$d_{002}/L_{c(002)}$ (Å)	2,000°C-0.5 hr Cr: 30 wt % ¹⁾
Iso PCF	3.355/>1,000
PANCF	3.357/>1,000
PheRCF	3.357/>1,000
MesoPCF	3.360/330

¹⁾ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -THF solution

Table 4. Crystallographic parameters of mesophase sphere graphitized with chromia and chromium

$d_{002}/L_{c(002)}$ (Å)	HTT				
	1,250°-5 hr	1,400°-5 hr	1,550°-0.5 hr	2,000°-0.5 hr	2,500°-0.5 hr
Ns catalyst	3.474/48	3.359/51	3.444/75	3.400/440	3.361/>1,000
Cr powder	3.364/130	3.373/180	3.369/750	3.362/750	3.356/>1,000
Cr ₂ O ₃	3.364/210	3.369/210	3.363/810	3.355/>1,000	3.358/>1,000

Catalyst: 30 wt % (Cr ratio).

テトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、浸漬法を用いて分散担持し黒鉛化処理を行なった。結果を Table 3 に示す。黒鉛化は良好に進行し、形状は維持したままであった。しかし、表面は荒くなっており、強度的にもろくなり、今後の検討が必要である。

球晶は単独で 2,000°C 以下では黒鉛化しないが、2500°C 処理により黒鉛構造を示す易黒鉛化性炭素である。触媒を添加した場合、黒鉛生成温度の低下が認められた (Table 4)。また、炭素繊維に比べ、1,550°C を境とした 2 ステップの黒鉛化過程がより明瞭に認められた。

カーボンブラックは、難黒鉛化性であるが、大表面積を有し、触媒黒鉛化すれば、水素吸蔵体として期待できる炭素材である。しかし、乳鉢を用いた混合法では触媒との良好な接触は望めないもので、硝酸クロムを浸漬法により含浸して黒鉛化処理を行なった。2,000°C, 2 hr で良好な黒鉛が得られた。しかし、2,000°C 以下の処理では黒鉛化が進行せず、他の難黒鉛化性炭素とは異なる挙動を示した。

以上のように、触媒黒鉛化により、比較的安価な炭素材から、処理条件の選択により、黒鉛化度を規定した水素吸蔵用黒鉛材料を合成することが可能である。しかし、触媒量を減らすと同時に触

媒の回収を計ることが今後の課題として挙げられよう。

2. カリウム層間化合物の合成と水素の吸蔵

グラファイトは金属カリウムなどと層間化合物を形成し、組成 $C_{24}K$ の層間化合物は液体窒素温度で分子状水素を吸蔵することが知られている。本研究では安価な炭素材から上述の黒鉛化で得た黒鉛類似化合物について、金属カリウムとの層間化合物形成能と得られた層間化合物の水素吸蔵能を調べた。カリウム層間化合物は黒鉛化炭素材と金属カリウムを封管中、真空下で前者を 390°C、後者を 250°C に保ち合成を行なった。結果を Table 5 に示す。2,000°C 以上で触媒黒鉛化処理を行ない、ほぼ黒鉛構造を有する炭素材は金属カリウムと層間化合物を形成し、天然黒鉛とほぼ同様の水素吸蔵能を示した。また、処理条件の調節により得た、黒鉛化度の異なる炭素材は興味ある挙動を示した。1,250~1,550°C で処理した球晶は多量のカリウムと層間化合物を形成し (黒色)、天然黒鉛と同等かそれ以上の吸蔵量を示した。フェノール樹脂系炭素繊維はカリウムと反応して黒色の層間化合物しか形成しないにもかかわらず、多量の水素を吸蔵するが、単独でも同量の水素を吸蔵し、炭素材の構造に帰因すると思われる挙動を示した。また、カーボンブラックは黒色の層間

Table 5. Hydrogen sorption with intercalation compounds

	d_{002} (Å)	$L_{c(002)}$ (Å)	Color	C/K	V _{ab}		H ₂ /K
					CC-STP/g C	CC-STP/g C _x K	
Graphite	3.354	>1000	blue	24	158	136	1.91
Mesophase sphere	3.361	>1000	blue	31.5	147.3	133.5	2.49
	3.400	390	blue	37.4	134.6	109.7	2.39
	3.444	75	black	13.5	160.3	129.2	1.16
	3.474	48	black	18.9	128.8	109.5	1.30
	3.446	41	black		~0	~0	~0
IsoPCF	3.356	>1000	blue	11.9	132.5	104.0	0.84
	3.370	170	blue	29.9	35.3	31.8	0.57
	3.388	260	blue	36.0	131.6	120.	2.54
MesoPCF	3.441	75	purple	16.1	132.8	110.5	1.15
	3.357	>1000	bronze	19.8	0.89	—	0.01
PheRCF		original	black	14.7	118.8	91.6	0.88
Carbon black	3.446	66	black	27.9	87.3	—	1.31
Coal pitch coke	3.469	39	black	—	0	0	0
Petroleum pitch coke	3.455	51	black	36.9	139.6	—	2.76

化合物しか生成しないが、かなりの水素吸蔵能を示した。更に、石炭系および石油系のピッチコークスについても検討したところ、前者は水素吸蔵能を示さないのに対し、後者は天然黒鉛と同様の吸蔵能と大きな H_2/K 比を示した。

以上より炭素材は次の4種類に分類できると考えられる。

(1) 黒鉛構造炭素: カリウムと青色, 第2ステージの層間化合物 ($C_{24}K$) を形成し, $H_2/K=1.9$, 158 cc STP/g 炭素材 ($H_2/C=0.085$) の吸蔵能を示す。

(2) 乱層構造炭素: カリウムと青色, もしくは黒色の層間化合物を形成し, 水素吸蔵能を示す。

(3) 前黒鉛化段階の易黒鉛化性炭素: 多量のカリウムを含む黒色の層間化合物を生成し, 炭素材 1 g 当たりでは, 黒鉛の $C_{24}K$ より多量の水素を吸蔵する。

(4) 活性炭: 層間化合物の生成を必ずしも必要とせず, 水素吸蔵能を示し, 多いものは 1 atm の平衡圧で 300 cc STP/g 炭素材の水素を吸蔵する。

水素吸蔵能に関して実用的には, 金属カリウム含有量が少なく, 水素/カリウム比の大きな吸蔵能を示す炭素材も注目に値しよう。今後, 水素吸蔵点の構造と吸蔵能, 更には他の物性値との関係の一層の探求が必要となろう。

3. 炭素-金属錯合体に対する水素の吸着および脱離

炭素質物質に対する水素の吸着(吸収)には, 前述のグラファイト層間化合物の層間への分子状吸着と活性炭などの不定形炭素表面への原子状吸着の2種類が存在すると考えられている。後者の吸着は, 前者が極めて低温で起こるのに対して, 300°C 以上の高温で認められる。後者の系として金属-活性炭系を選び, その吸着能について基礎的な検討を加えた。

3.1 スピルオーバー現象と水素吸着

活性炭は最大 2,000 m^2/g にも及ぶ比表面積を持ち, 多くの物質を吸着するが, その吸着は基本的には物理吸着である。このため水素のように分

子間力の小さな物質の吸着量は常温付近では極めて小さい。しかし 400°C 以上の高温では非常に遅い速度ではあるが, 水素をかなり吸着する。この場合最も遅い過程は $H_2 \rightarrow 2H$ の反応と思われる。しかし, 炭素上に水素を解離吸着し得る物質が存在すると気相中の水素はその物質上で原子状に解離し, 次いで炭素上に移動する(スピルオーバー)現象により, 炭素は多量の水素を吸着する。この水素量は多くの場合, 水素を解離吸着する物質に吸着し得る最大水素量の数倍から数百倍に達する。本研究ではこのスピルオーバー現象を利用した水素の吸, 脱着について検討した。スピルオーバーのモデル図を Fig. 2 に示す。

水素の吸着測定装置は耐真空性のガラス装置および耐圧 100 kg/cm^2 の高圧吸着装置である。また, 水素吸着の実験に使用した炭素は市販の活性炭(武田薬品工業(株)製, 粒状シラサギ C, 木炭原料, 水蒸気賦活, 比表面積 1200 m^2/g) を希フッ化水素水溶液で洗浄して無機物を除去したものである。水素活性化物(主としてコバルトおよびニッケル)はその硝酸塩水溶液から含浸法によって炭素上に担持した。金属への変換は 450°C で 4 時間水素気流中で処理することによって実施した。また, 硫化処理は還元後の試料を 400°C で水素と硫化水素の混合ガスを用いて 2 時間処理することによって行なった。なお, 担持された金属の粒径は X 線回折法によって測定した。

水素吸着速度: Fig. 2 にコバルト, 銅および金を各々 5 wt% 担持した活性炭への水素の吸着を示す。また, Table 6 に担持した金属の粒子径を示す。Fig. 3 の結果より明らかなように, 無担持活性炭への水素の吸着は極めて遅いが, コバルトを 5 wt% 担持した活性炭ではその吸着初速度は

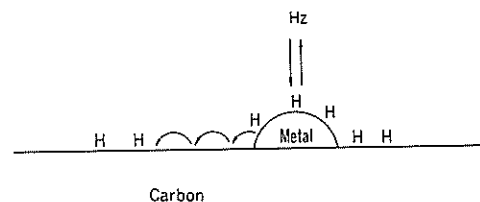


Fig. 2. Model of hydrogen spillover

Table 6. Particle size of supported metals and their ability of hydrogen adsorption

Sample	Particle size (Å)	Initial rate of hydrogen adsorption (mmol/g-sample·hr)
C	—	0.01
Au-C	>1000	0.03
Cu-C	205	0.04
Co-C	40	0.42
Ni-C	45	0.40

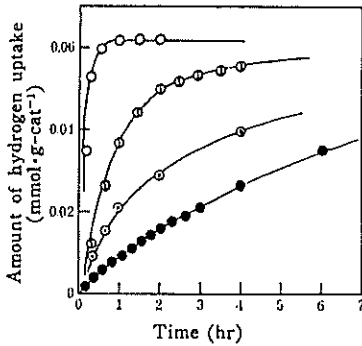


Fig. 3. Hydrogen uptake on active charcoal
Temperature: 400°C
Initial pressure of hydrogen, $P_H^0 = 4$ cmHg
Catalyst: Metal 5 wt% on active charcoal
○ Co; □ Cu; △ Au; ● None.

40倍以上となった(5 wt% のニッケルを担持した場合もほとんど同じ結果を与えた)。また、銅および金を担持した場合にもコバルトほどではないまでも促進作用を示した。また、Fig. 4 はコバルトの担持率を変化させた場合の水素吸着の結果を示す。担持率の増大とともに吸着速度が単調に増加することが分かる。この吸着速度の増大については、基本的には Fig. 2 に示したスピルオーバーモデルで説明される。すなわち先に指摘したように、最も遅い過程である水素の解離が金属によって促進されるのであろう。金属種による吸着速度の違いはその粒径によって説明される。すなわち、吸着速度の序列は Table 1 より $Co \sim Ni > Cu > Au$ の順であり、粒子径の序列は逆に $Au > Cu > Co \sim Ni$ の順である。全担持率は一定であれば粒子径が小さいほど粒子数は多くなり、水素を解離する点が多く、しかも炭素表面での水素の拡散距離も短い。したがって、見掛け上の水素吸着

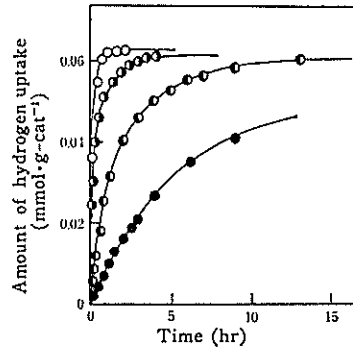


Fig. 4. Hydrogen uptake on active charcoal
Temperature: 400°C, $P_H^0 = 4$ cmHg
Catalyst: Co on active charcoal
Co content (wt %) —
○, 5; □, 1; △, 0.25; ●, 0.

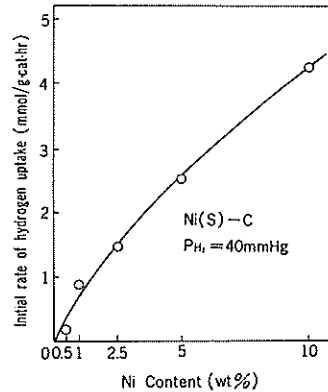
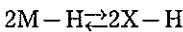
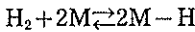


Fig. 5. Rate of hydrogen adsorption vs. nickel content

くなる。このことはコバルトの担持率速度が大ききを変化させた Fig. 4 の結果より明らかである。その吸着速度を増大させるには多数の微細な金属粒すなわち、水素子を炭素表面に分散させれば良いことになる。ただし、5 wt% 程度の担持率でもコバルトあるいはニッケルの場合には、吸着はほぼ30分で飽和に達しており、十分速いと言えよう。また、吸着速度と担持率の関係を Fig. 5 に示す。この図においては硫化したニッケル担持活性炭の例を示した。硫化を行なった理由は後章で詳述するが、脱離させた水素の純度を高く保つためである。図より、担持率が低いものは吸着速度が担持率にはほぼ比例するが、それ以上ではその効果は減

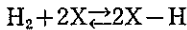
衰する。これは担持率の上昇とともに粒子径が大きくなるためであろう。

水素吸着量：水素の吸着量については興味深い結果が得られている。Fig. 3 および Fig. 4 の結果においてはあまり明確でないが、この吸着実験を 24 時間継続すると金属の有無、種類、担持率によらず平衡吸着量が 0.061 m mol/g sample と一定（平衡圧は約 30 mm Hg）となった。なお、この条件においては金属上への水素の吸着は無視し得るから（例えば、担持率 0.25 wt%，粒子径 40 Å の金属粒子の表面原子すべてに水素原子が吸着したとしても吸着量は 5 μ mol/g、高温になればさらに減少）この一定の吸着量は水素が炭素上に吸着していることを意味するものと思われる。



（ここで M は金属，X は炭素）

上記 2 式の平衡が成立すれば必然的に



の平衡が成立することになり、金属の有無によって影響されない。吸着量の圧力依存性は Fig. 5 に示すように平衡圧 250 mm Hg までは水素圧に比例する。もしこの吸着平衡等温線が 1 atm および 50 atm まで各々延長させるとすれば、各々の圧力における吸着量は 1.2 mol/g および 60.8 mol/g となるはずである。そこで DP セルを用い、最高 80 atm でも微量の水素吸収を測定

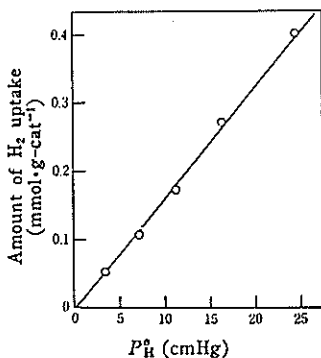


Fig. 6. Effect of hydrogen pressure Temperature, 400°C; Catalyst, Co 5 wt% on active charcoal

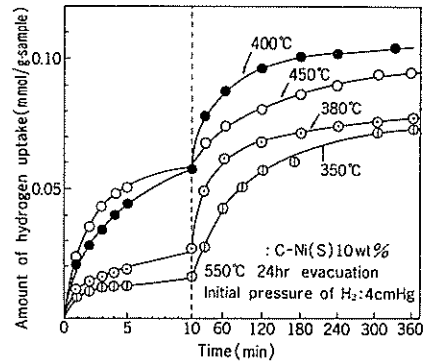


Fig. 7. Rate of hydrogen adsorption vs. temperature

し得る装置を試作し、吸着を試みたが、明確な結果は得られなかった。原因については明らかでない。

吸着速度の温度依存性：吸着温度を変化させて行なった実験の結果を Fig. 7 に示す。図に見られるように、初期吸着速度は明らかに温度の上昇とともに増大し、吸着の活性化エネルギーとして約 20 kcal/mol を与えたが、6 時間目までの吸着量は 400°C > 450°C > 380°C > 350°C となり、明確な序列を与えなかった。表面拡散あるいは水素原子の吸着強度の分布（後述するが 10 kcal/mol 程度の分布をもつ）などが影響しているためと考えられる。

3.2 吸着水素の脱離

スピルオーバーにより炭素上に吸着した水素の脱離について検討した。脱離は昇温脱離法を用い、脱離した水素は質量分析装置で検出した。活性炭はそれ自身内部に水素を有し、高温に加熱することによって脱離し、吸着させた水素の脱離と区別し難い。そこで、資料に水素を吸着させる以前に 850°C で 24 時間脱気処理を行なった。この予備処理を行なうと 700°C 程度までは炭素内部からの水素の脱離は無視し得る。また、水素の予備吸着は 400°C 2 時間プラス 100°C 20 時間である。本吸着法により活性炭素の水素吸着点は、金属を担持しない場合でもほぼ飽和される。

逆スピルオーバー：800°C/hr の速度で昇温した結果を Fig. 8 に示す。なお、この場合の水素解離物質は硫化したニッケル (Ni(S)) である。

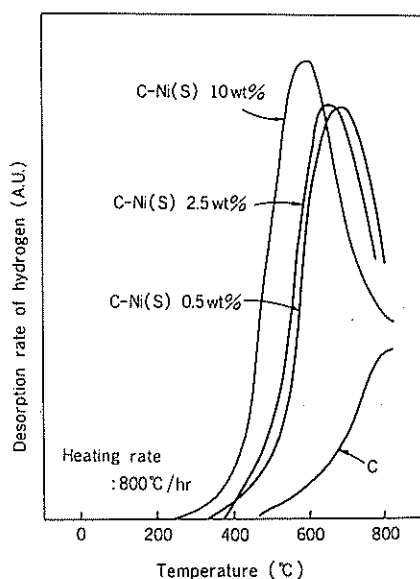


Fig. 8. Temperature programmed desorption of hydrogen

金属を硫化した理由は、硫化しないコバルトあるいはニッケルを担持した炭素試料を用いて水素の脱離を行なうと、特に 600°C 以上でメタンが生成し、場合によっては脱離ガス中の 10% 以上がメタンになるからである。これはコバルトあるいはニッケルなどが炭素の水素化触媒能を持つためであり、硫化処理することによって完全に抑制し得た。図より明らかなように、Ni(S) が担持されない炭素からは、水素の脱離は 500°C 程度より始まり、800°C でも最高に達しないが、Ni(S) が添加されると水素の脱離ははるかに低温で始まり、550-600°C で最高値に到達する。すなわち、水素の脱離がはるかに容易になっている。この現象は Fig. 2 に示したスピルオーバーの逆を考察することによって説明される。すなわち、炭素上の水素はその表面を拡散し、Ni(S) に到達し、その表面で再結合して水素分子となり、気相に脱離する。すなわち、逆スピルオーバーである。この現象は本研究で初めて明らかにされた。

逆スピルオーバーの定量的解析：昇温脱離の曲線は一般に下式で表示される。

$$-\frac{d\theta}{dT} = (A(\theta)/\beta)\theta^n e^{-E_d(\theta)/RT} \quad (1)$$

Table 7. Kinetic parameters of hydrogen desorption

Sample	Frequency factor (A: sec ⁻¹)	Activation energy (E _d : kcal/mol)
Ni(S)-C, 10 wt %	4.0 × 10 ⁸	39 → 49 (θ = 1.0) (θ = 0)
Ni(S)-C, 2.5 wt %	1.0 × 10 ⁸	
Ni(S)-C, 0.5 wt %	0.6 × 10 ⁸	

ここで、θ は吸着物による表面被覆率、β は昇温速度、A は頻度因子、E_d は脱離の活性化エネルギーである。昇温脱離において脱離の活性化エネルギーは一般に被覆率の関数であることが知られている。ここで

$$E_d(\theta) = E_d^0 + \alpha(1 - \theta)$$

すなわち、E_d が被覆率に比例して変化して変化するとし、コンピュータを用いてシミュレーションを行なった。結果を Table 7 に示す。表より明らかなように、脱離の活性化エネルギーは θ = 0 での 49 kcal/mol から θ = 1 での 39 kcal/mol まで 10 kcal/mol の幅を持つが、Ni(S) の担持率によっては変化しない。担持率が変化すると A 因子が変わる。すなわち、担持率の上昇とともに A 因子が増大する。つまり、活性点の数が増すことを示す。このことは水素脱離の活性点が金属（またはその硫化物）であるとの説を支持し、また活性化エネルギーが担持率によらないことも吸着点が炭素であることを支持する。この活性化エネルギー、44 ± 5 kcal/mol は炭素表面での水素の拡散の活性化エネルギーとして報告されている 39 kcal/mol と比較的良好一致を示す。水素の脱離の速度が水素の拡散の過程によって大幅に律せられているのであろう。

3.3 水素吸着の活性点について

活性炭表面の水素吸着点については不明な点が多い。本研究では活性炭中に 10¹⁹~10²⁰/g の濃度で存在することが知られている不対電子点と水素吸着の関連について検討した。不対電子は別名ラジカルと称され、炭化水素ラジカル R· は他の炭化水素から水素原子を引き抜くなり、あるいは水素原子と反応して炭化水素に変換し、安定化

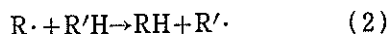


Table 8. Spin concentration of active carbon

Sample	Treatment	Spin concentration (A.U.)
C	As it is	1.0
Pt-C	As it is	2.3
Pt-C	Reduced in H ₂ and evacuated (450°C, 4 hr)	7.1
Pt-C	H ₂ adsorption (350°C, 4 hr)	1.0
Pt-C	Evacuation (450°C, 2 hr)	4.3
Pt-C	H ₂ adsorption (350°C, 4 hr plus room temperature 4 day)	0.05



する事実はよく知られている。もし炭素上のラジカル点を X \cdot で表示するとすれば、ラジカル点が水素と反応すれば下式に沿って不飽和点が消失し、ESR シグナルは観測されなくなるであろう。



ESR シグナルを明確に観察し得る塩化亜鉛賦活活性炭 (商品名カルボラフィン, 武田薬品工業 (株) 製) に白金を担持して得た試料を用いて検討した。結果を Table 8 に示す。表より明らかのように、活性炭に白金を担持し、それを水素で還元し、さらに脱気処理を行なう (必然的に吸着した水素の脱離が起きる) と、ラジカル濃度は原炭の7倍にも増加し、水素を吸着させることによって再び減少することが分かる。この水素吸着-脱気のサイクルとラジカル濃度の減増のサイクルは1対1に対応しており、不對電子点が水素と反応していることが明らかである。また低温で長時間水素に触れさせると、99% 以上の不對電子点が水素化されることが分かる。以上の結果より、不對電子点が少なくとも水素を受容サイトとして作用していることが結論されよう。

今後の課題

水素吸蔵体としての炭素体の合成とその水素吸蔵能力について検討を加えた結果、ある程度の見通しを与える成果を得た。しかしながら、炭素体の構造・物性と水素吸蔵能の関係については、未だ十分とは言えない。更に多種の炭素体についての検討と同時に、実用的見地より、層間化合物についてはより高温、活性炭-金属についてはより低温で吸蔵能を示す系の開発が今後の課題となる

う。後者については、適当な構造を有する炭素体および金属の使用により、ある程度可能と考えており、この3年間に得られた知識を土台として、更にこの方面の仕事をおしすすめていく考えである。

謝 辞 本報告の終わりにあたり、3年間にわたり強力な支援をいただいた日産科学振興財団に深く感謝する次第である。

研究報告 (報文)

- 1) I. Mochida, T. Ando, K. Maeda and K. Takeshita: Catalytic carbonization of aromatic hydrocarbons—VII. *Carbon*, 16, 453 (1978).
- 2) I. Mochida, K. Maeda and K. Takeshita: Comparative study of the chemical structure of the disk-like components in the quinoline insolubles. *Carbon*, 16, 459 (1978).
- 3) I. Mochida, K. Amamoto, K. Maeda and K. Takeshita: Quantitative description and modification of co-carbonization compatibility of pitch fractions. *Fuel*, 57, 225 (1978).
- 4) 持田 勲, 天本和馬, 前田恵子, 竹下健次郎: 炭素の黒鉛化性よりみた原料ピッチ成分間の炭化性相性, 石油学会誌, 22, 114 (1979).
- 5) 持田 勲, 安藤 隆, 竹下健次郎: 炭化反応における光学的異方性組織の展開のための基本設計. 燃料協会誌, 58, 321 (1979).
- 6) I. Mochida, H. Marsh and A. Grint: Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 8. The co-carbonization of coals with acenaphthylene and decacylene. *Fuel*, 58, 633 (1979).
- 7) I. Mochida, K. Amamoto, K. Maeda, K. Takeshita and H. Marsh: Co-carbonization of solvent fractions of hydrogenated and alkylated SRC pitches in studies of formation of needle-cokes. *Fuel*, 58, 482 (1979).
- 8) I. Mochida and H. Marsh: Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 7. Optical textures of cokes from acenaphthylene and decacylene. *Fuel*, 58, 626 (1979).
- 9) I. Mochida and H. Marsh: Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 10. The co-carbonization of coals with solvent-refined coals and coal extracts. *Fuel*, 58, 790 (1979).
- 10) I. Mochida and H. Marsh: Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 11. The co-carbonization of low-rank coals with modified petroleum pitches. *Fuel*, 58, 797 (1979).
- 11) I. Mochida and H. Marsh: Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 13.

Kinetic consideration of the co-carbonizations of coals with organic additives.

- 12) I. Mochida, R. Ohtsubo and K. Takeshita: Catalytic graphitization of graphitizable carbon by chromium, manganese and molybdenum oxides. *Carbon*, 18, 25 (1980).
- 13) I. Mochida, R. Ohtsubo and K. Takeshita: Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides. *Carbon*, 18, 117 (1980).
- 14) 持田 勲, 田原 勉, 前田恵子, 藤津 博, 竹下健次郎: カフジ減圧残油の溶剤精製炭ピッチとの共炭化相性の改質. 石油学会誌, 23, 21 (1980).
- 15) I. Mochida, T. Ando, K. Maeda, H. Fujitsu and K. Takeshita: Catalytic carbonization of aromatic hydrocarbons—IX. *Carbon*, 18, 131 (1980).
- 16) I. Mochida, H. Miyasaka, H. Fujitsu, K. Takeshita, R. Takahashi and H. Marsh: Microscopic and chemical study of anisotropic mesophase possessing novel features. *Fuel*, 59, 349 (1980).
- 17) K. Fujimoto, S. Toyoshi, S. Asaoka and T. Kunugi: Reverse spillover of hydrogen on carbon and dehydrogenation of paraffins on it. *J. Japan Petrol. Inst.*, 23, 262 (1980).
- 18) K. Fujimoto, K. Akiyoshi, M. Nakagawa and T. Kunugi: Transfer of hydrogen on carbon and catalytic hydrodesulfurization. *J. Japan Petrol. Inst.*, 23, 203 (1980).