水素吸着を利用した ナノポーラスカーボンの比表面積と全細孔容積測定

Measurement of specific surface area and total pore volume of nanoporous carbon using hydrogen adsorption

長岡技科大(院)[1]， ヒューズテクノネット[2],
°李 恒[1], 小松 啓志[1], 齋藤 秀俊[1], 津田 欣範[2]
Nagaoka Univ. Tech.[1], Fuse Technonet[2],
°Heng. Li[1], Keiji. Komatsu[1], Hidetoshi. Saitoh[1], Yoshinori. Tsuda[2]
E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

[緒言] 籾殻から作製したナノポーラスカーボン(NPC)は比表面積およびミクロ孔容積が水素吸着能力に大きく影響する[1)]。NPC の比表面積測定には、低圧側(P/P_0 = 0.01-0.12)に固体表面を一層の吸着質が覆うのに必要な吸着媒の量、つまり単分子層吸着量と吸着媒分子の吸着状態における占有面積から比表面積を算出する。全細孔容積測定には、高圧側 (P/P_0: 0.99)に細孔を完全に充填するのに必要な吸着媒の量、つまり飽和吸着量と吸着媒分子の液相における容積から全細孔容積を算出する。これらの値は吸着質種により異なるが[2)]、一般的には窒素が吸着質として用いられている。水素吸着材料を議論するためには、水素を用いた NPC 比表面積と全細孔容積の測定が必要であると考えられる。本研究では、水素を吸着質として NPC の比表面積と全細孔容積の算出を試み、従来法である窒素を吸着質とした比表面積との比較を行った。

[実験方法] 籾殻の炭化には回転ドラム式の籾殻燻炭製造機(武井建設社製)を用いた。炭化した籾殻と水酸化カリウム(KOH)を適切な重量比で混合し、それにより異なる賦活強度で 850℃、2 h、半密閉大気雰囲気下の条件で焼成を行った。賦活処理後、蒸留水により洗浄し、pH7 まで無限希釈した後、乾燥機中で100℃、24 h乾燥処理してNPCを得た。以下、作製したNPCの呼称をKOHの添加倍量に応じて KOH1、KOH3、KOH5、KOH7 とする。比表面積および細孔径分布の測定には高精度比表面積・細孔径分布測定装置(マイクロトラック・ベル社製、BELSORP-max)を用いた。試料管に約 3 分の 1 まで試料を導入し、前処理として 200 ℃、72 時間脱ガス処理を行った後、窒素ガスあるいは水素ガスを導入し、試料管を液体窒素に浸して 77 K における吸着等温線を測定した。BET 法により比表面積(SSA_N と SSA_H)と全細孔容積($V_{total\text{-}N}$ と $V_{total\text{-}H}$)を算出した。

[結果と考察] Figure 1 に各試料の最大水素吸蔵量と、吸着等温線から得られた比表面積(SSA_N と SSA_H)と全細孔容積 ($V_{total\text{-}N}$ と $V_{total\text{-}H}$)の関係を示す。まず、NPC の最大水素吸蔵量は得られた比表面積 (SSA_N と SSA_H)の増加とともに 1.5wt%から 5.31wt%に増加した。SSA_N と SSA_H は最大水素吸蔵量と良好な線形関係があることが確認された(N_2 R^2 : 0.8963、H_2 R^2 : 0.9063)。一方、水素を吸着質として得られた SSA_H は SSA_N より小さかった。次に、窒素吸着等温線から得られた全細孔容積は比表面積と同様に最大水素吸蔵量と良好な線形関係があることが確認された(N_2 R^2 : 0.9777、H_2 R^2 : 0.8959)、算出された $V_{total\text{-}H}$ も $V_{total\text{-}N}$ より小さかった。また、水素吸蔵特性曲線から、NPC の水素の飽和吸着が 2-4 MPa の範囲で発生することが分かった。ガス種により吸着パターンが変化することで、算出される比表面積と全細孔容積が変化すると考えられる。

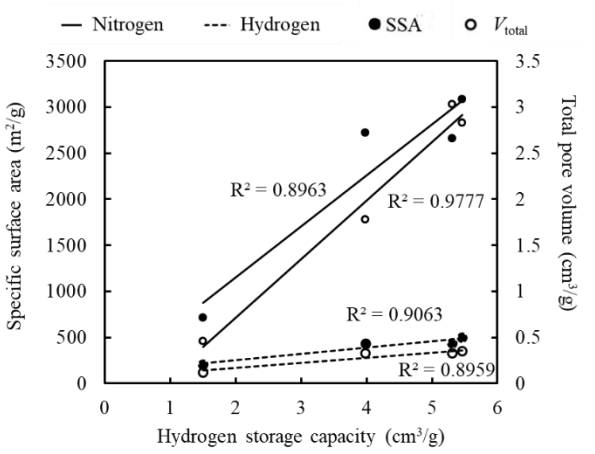

Fig. 1. The maximum hydrogen contents obtained by PCT at 77 K as a function of total pore volume and specific surface area in NPC.

References

[1] Toda, I., et al., Hydrogen Storage Property of Nanoporous Carbon Materials Prepared from Rice Husks. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2009. 3(12): p. 1306-1311.
[2] Panella, B., et al., Desorption studies of hydrogen in metal-organic frameworks. Angew Chem Int Ed Engl, 2008. 47(11): p. 2138-42.