

グラフアイト層間化合物の水素吸収

東大工学部原子工学研究施設 高橋 洋一

1965年、フランスの Hérol らの研究グループは、第1ステージのカルウム-黒鉛層間化合物  $KC_8$  に室温で水素ガスを接触させると、 $H_2$  が速やかに吸収され、カルウム-水素-黒鉛三元層間化合物  $KH_{2.1}C_8$  となることを見出した。<sup>1,2)</sup> 吸収される水素の量は、反応温度により異なるが、最大の飽和組成は  $KH_{2.3}C_8$  となる。出発層間化合物がオクステージの  $KC_{24}$  の場合には、 $KH_{2.2}C_{24}$  の飽和組成となり、吸収後の H/K 比はオクステージの化合物との反応の場合に最大である。

一方、東大の田丸敬模らのグループは、 $KC_{24}$  は液体窒素温度において急速に多量の水素を吸収し、容易に  $K(H_2)_{2.1}C_{24}$  の組成にまで至ることを1971年に報告した。<sup>3)</sup> 水素ガスの吸収、という点では同一であるが、この両者の水素ガス吸収の挙動は、大きく対照的であり、前者(高温型)は温度上昇により、吸収速度が増大するのに対し、後者(低温型)の水素吸収速度は温度により急速で、物理吸着の特殊な例であることが示唆された。

その後、これらの三元化合物の構造や性質が詳細に知られること<sup>2,4)</sup> が、高温型と低温型はほとんど互いに対照的である。これを表1にまとめて示す。

表1. 2種類のカルウム-水素-黒鉛三元層間化合物の性質

	高 温 型	低 温 型
代表的組成	$C_8KH_{2.1}$	$C_{24}KH_2$
もとの層間化合物	$C_8K$ (第1ステージ) ( $C_{24}K$ の場合は $C_{24}KH_{0.3}$ とする)	$C_{24}K$ (第2ステージ) ( $C_8K$ では反応せず)
水素吸収温度	室温付近	液体窒素温度付近
生成した三元層間化合物の構造	第2ステージ構造。黒鉛層間でK原子が2層となり、その間に水素が挿入されている	第2ステージ構造。 $C_{24}K$ の構造が保たれ、その層間の空隙部分に $H_2$ が吸着されている
生成エネルギー	15~17kcal/mol (解離エネルギー)	2.15~2.9kcal/mol (吸着熱)
H/D 同位元素効果	化合物中にHが置換される	化合物中にDが置換される
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	吸着-脱離によりHDを生成する	吸着-脱離によってもHDを生成せず
他のアルカリ金属-黒鉛層間化合物の反応性	$C_8Rb$ は、わずかに反応 ( $C_8RbH_{0.3}$ ) するが、 $C_8Cs$ はほとんど反応しない	$C_{24}Rb$ , $C_{24}Cs$ ともカルウムと同様に $C_{24}MH_2$ となる

まず、構造から見ると、両者とも層間化合物としての基本的層状構造は変わらないが、高温型の  $KH_{2.3}C_8$  では  $H_2$  の吸収により、特徴的の層間原子層の組み換えが行われる。すなわち、 $KC_8$  では  $I_c$  が 5.35 Å であり、これが消失して代わりに  $I_c = 11.80$  Å のより長い周期があらわれる。これは図1に示すような構造が提案された。<sup>5)</sup> すなわち、オクステージの  $KC_8$  より、K層が移動して水素の層Eは互いの3層の層間分子層となり、全体としての層状構造はオクステージにかわる。というものである。<sup>6)</sup> この化合物は、 $H_2$ 、 $D_2$  同位元素交換反応や、オルト-パラ

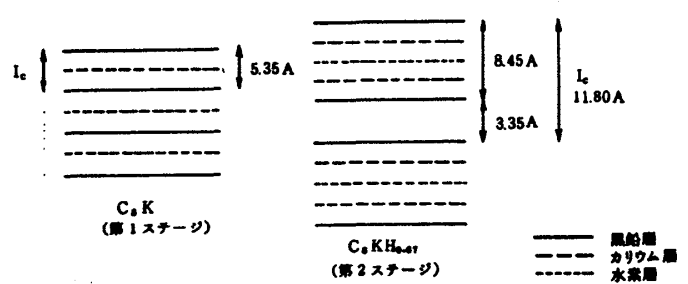


図1. 高温型  $KH_{2.3}C_8$  層間化合物の構造

水素転換の触媒作用を示し、吸収された水素は原子状に解離しているか、少なくとも生成の70%ほど解離状態を認るものと考えられる。

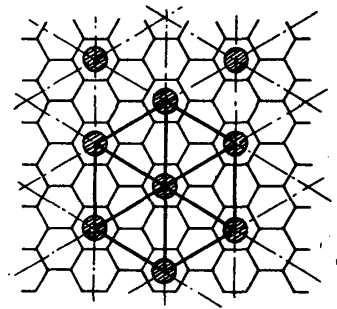
一方、低温型の  $KH_4C_{24}$  では、吸収された  $H_2$  分子は図2 (B) に示されるような第2ステージのK原子層内の空隙部分に一種の包接化合物のようにとり込まれている。とすか、K原子層の層間距離はわずかにある程度増大を示す。この場合には吸収された  $H_2$  分子は解離していないと考えられる ( $H_2-D_2$  混合ガスを用いた吸収させたのちに、脱着させて回収したガス中には  $HD$  がほとんど見られず)。なお、第1ステージの  $KC_8$  ではこのような低温吸収はほとんど起らないが、図2 (A) に見られるように、この場合はK原子層に空隙が認められと説明されている。

このように、特に低温型の場合、水素吸収量がきわめて多く、 $KH_4C_{24}$  の組成では、化合物(吸収相) 100gあたりの  $H_2$  吸収量は 13.7 l (NTP) となり、その他水素吸蔵物質、たとえば  $LaNi_5H_6$  の 100gあたり 15.5 l に匹敵する。しかし、層間化合物の低温型の場合には吸収・貯蔵を液体窒素温度で行なわなければならない。という大きな欠点があり、一方の高温型では飽和吸蔵量があまり不足はない。

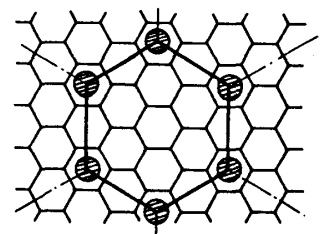
とすか、図2 (B) に示したようなK原子の層面内配列を持つ第1ステージの化合物があるとすれば、その組成は  $KC_{12}$  となり、 $KC_{24}$  と同様にしてこの空隙部分に  $H_2$  が吸収できるとして計算すると、この場合の水素吸収量は 100gあたり 25.4 l に達する二となる。HOPGなど、黒鉛の結晶度および試料から合成された  $KC_x$  では、このようなK原子配列を持つ第1ステージ構造の存在はほとんど否定的であるが、面白いことに黒鉛化度の遠くでない(熱処理温度の低い)炭素を試料として合成した  $KC_x$  では、 $KC_{10} \sim KC_{12}$  の組成でもかなり多量の水素を吸収し、 $KH_2C_{12}$  程度の組成になり得る二と報告されている<sup>7)</sup>、上述の仮定もあながち可能かもしれない二とすかのように思われる。

カリウム-水素-黒鉛層間化合物のもう一つの興味は、水素吸収に際しての同位体効果が著しく大きい、という点にある。高温型の  $KH_4C_8$  の場合、重水素Dにくらべて軽水素Hの方が層間化合物中に濃縮される常識的な同位体効果を示す。吸収平衡にあるときの気相中および吸収相(層間化合物)中の重水素モル分率をそれぞれ  $d_g$  および  $d_a$  とするとき、 $\alpha = d_g / d_a$  と定義される同位体分離係数は、最大 2.1 の程度、と報告<sup>8)</sup> されている。

これに對して、低温型の場合の同位体は、まったく逆の二とすかであらわれ、この場合はDの方が吸収層に濃縮される<sup>9)</sup>。この現象は、層間に分子状のまま存在する  $H_2$  分子は、



(A)  $KC_8$  (第1ステージ) の K原子の層面内配列。



(B)  $KC_{24}$  (第2ステージ) の仮想的な  $KC_{12}$  (第1ステージ) におけるK原子の層面内配列

図2.  $KC_x$  の K原子の層面内配列。

層間距離が H<sub>2</sub> 吸収により若干大きくなることには示されるように、分子振動が遷移原子層間の結合力のために制約されてポテンシャル曲線の勾配が急になり、その結果、D<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の零点エネルギーの差が、自由分子の場合よりもかえって大きくなることによるもの、と説明されている。

この場合の同位体分離係数は、 $\alpha = d_a/d_g$  と定義して（高温型の場合の定義とは逆数関係にある）、遷移化の進んだ試料を用いた KC<sub>24</sub> について 5.3 の程度<sup>9)</sup> と報告されているが、われわれは比較的処理温度 (HTT) の低い炭素材を用いて、最大 10.2 の分離係数を H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 系について得ている<sup>10)</sup>。このように分離係数が大きい試料の場合の低温水素吸収等温線は、図 3 の例に示すように H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> について大きな差が見られる。すなわち、トリチウム (<sup>3</sup>H, T と表記) の同位体効果について検討した結果<sup>11)</sup> では、H<sub>2</sub>/HT 系についてこの分離係数は、3.7 ~ 4.7 の値が得られ、H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> の場合の値と比較して、D<sub>2</sub>, HT の換算質量の差として定性的には説明できる。図 3 にはこれらの結果をもととして推定した HT, T<sub>2</sub> の場合の吸収等温線も実線と示してある (T の放射能のため、この等温線の実測は極めて困難である)。表 2 に、2 種の炭素材より合成した KC<sub>x</sub> についての H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 系および H<sub>2</sub>/HT 系の同位体分離係数および水素吸収量とまとめて示す。なお、参考と同種の物理吸着を示すモレキュラーシーブ<sup>12)</sup> についてのデータも併記してある。

表 2. KC<sub>x</sub> の低温水素吸着による同位体分離係数

吸着材	同位体分離係数		水素吸収量 $\frac{ml(NTP, H_2)}{g(KC_x)}$
	H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> 系	H <sub>2</sub> /HT 系	
HTT 1500 から合成した KC <sub>12</sub>	10.2	4.7	90
HTT 2300 から合成した KC <sub>24</sub>	5.9	3.6	115
モレキュラーシーブ 5A	2.6 ~ 2.8	1.6	92

図 4 には、HTT および  $x=C/K$  の異なる各種の試料についての H<sub>2</sub>/HT 系の分離係数が示してある。C/K が 24 以上の場合とそれ以下では分離係数は明らかに異なり、特に C/K = 12 ~ 16 付近にピークが現れる。また、これらの試料についての KC<sub>x</sub> / g

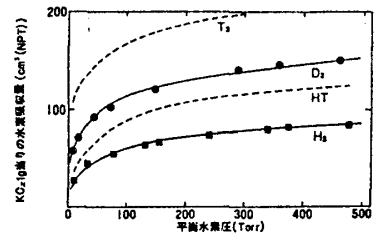


図 3. KC<sub>x</sub> による水素吸収等温線。試料: KC<sub>12</sub> (HTT: 1500°C), 0.7K。 (実線は実測値, 破線は推定値)

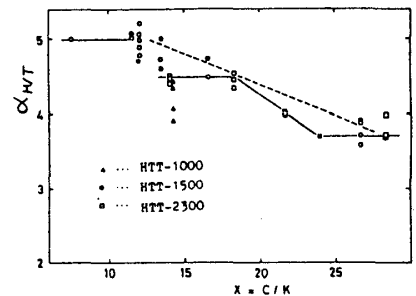


図 4. KC<sub>x</sub> の吸着による H<sub>2</sub>/HT 同位体分離係数

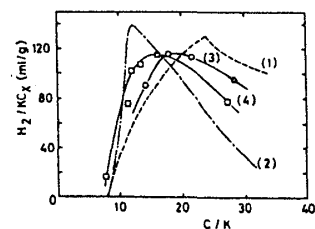


図 5. KC<sub>x</sub> 1g 当たりの水素吸着量。(1): 遷移遷移, (2): HTT 1250°C<sup>10)</sup>  
(3): HTT 2300°C (4): HTT 1500°C

所収りの水素吹脱量を図5に示した。この値は工学的には極めて重要な値であり、HTT 1500°Cの試料では、C/Kがかなり低い値(〜10)になり、これも相当量の水素を吹脱し、しかもこの場合のH<sub>2</sub>/HT系の分離係数も、とても大きいことが注目される。

## 文献.

- 1) D. Saehar, A. Hérol, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3130
- 2) M. Colin, A. Hérol, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 1982
- 3) K. Watanabe, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Nature 233, 160 (1971)
- 4) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Proc. Roy. Soc., London A333, 51 (1973)
- 5) P. Lagrange, Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy (1975) (稲垣道夫, 77イン・カーボンスに關するセミナー予稿集 p.29 (1977), 炭素材料学会に引附)
- 6) P. Lagrange, A. Métrot, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 278, C-701. (1974)
- 7) P. Lagrange, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 281, C-381 (1975)
- 8) P. Lagrange, M.-H. Portmann, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 283, C-557 (1976)
- 9) P. Lagrange, M.-H. Portmann, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 283, C-551 (1976)
- 10) 高橋洋一・寺井隆幸・菅野昌義, "黒鉛層間化合物の水素吹脱による同位体分離", 重水素およびトリチウム分離に關するシンポジウム(理研, 1980年12月)。(報告集刊行予定).
- 11) T. Terai, Y. Takahashi, J. Nucl. Sci. Technol., 18, 643 (1981)