

KC_xの低温における水素吸収とその同位体効果

東大工^{*}, 東京工專

高橋[○]群一, 寺井[○]隆幸, 井上[○]品弘, 阿久沢^{*}昇

§ 1. 序

カリウム-黒鉛層間化合物(KC_x)が液体窒素温度(77K)において水素を分子状で吸収することは以前から知られている。KC₂₄を吸収材として用いた場合にはKC₂₄(H₂)₂の組成式で示される量まで水素を吸収すると報告されており⁽¹⁾⁽²⁾、またその際同位体効果が著しく大きいことも特徴であって、以上二点からKC_xは吸脱着法による水素同位体分離材として非常に有望であると思われる⁽³⁾。ところで、KC_xの構造あるいは物性が他の物質との相互作用に反映されているはずであるという見解に立てば、KC_xへの水素吸収挙動の研究は、KC_xそのものの物性に対する一つの研究手段になりうる。われわれは、以前からKC_xに対する低温での水素吸収についての研究を行なってきたが、ホストとなる炭素材料の種類によって、生成物であるKC_xの水素吸収挙動がバラエティに富むという知見を得ており、KC_xの性質を決定する因子としては、ステージ数の他に原料炭素材の性質が重要であるということも認識した。

§ 2. 実験

KC_xは、金属カリウムと炭素材とを300℃、48時間加熱することにより、気相一回相反応により合成し、KC₈とKC₂₄の中間の組成の化合物を得るため、カーボンとカリウムの量を削減した。なお、使用した炭素材は、熱処理温度(HTT)1000, 1500, 2000, 2300, 2600℃の石油コークス粉末(150メッシュ以下)、グラフォイル(2mm×10mmリボン状)であった。合成したKC_xはグローブボックス内(アルゴン雰囲気)で吸収用セルに移しかえ、水素吸収装置にセットし、定容法により、H₂, D₂純ガスの吸着等温線を測定した。またH₂/D₂混合ガス, H₂/HT混合ガスに対する、吸蔵相中、気相中の成分ガスの濃度を測定し、これから二相間の同位体分配係数を算出した。なお各相の組成の決定は、H₂/D₂の場合には、低温ガスフローグラフを用い、H₂/HTの場合には、液体シンチレーションカウンターを用いて行なった。KC_xの組成分析は、原料炭素材からの重量増加量の測定及び化学分析(フラスコ燃焼法と蛍光分析の組みあわせ)によって行なったが両者の一致は非常に良好であった。また、水素吸収を行なった試料はアルゴン雰囲気中でX線回折を行なったが、原料炭素材のHTTが低くなるに従ってピークがブロードになり、層間距離分布におけるバラツキが大きくなることと予想された。ただし、ピークを与える層間距離は、HTTに依存せず一定値(5.3~5.4Å)であった。

§ 3. 結果及び考察

まず最初に原料炭素材のX線回折により得られた種々のパラメーターを表-1に示す。HTTが低い程、層間距離が広く、層間距離分布のバラツキが大きく、乱層構造が存在し

ており、結晶子も小さくなっている。従って理想的な黒鉛結晶には程遠く、カリウムがインターカレートする位置や、そのために生ずる水素の吸着サイトの様子ITHOPG等から合成した KC_x とは大きく異なっていることが予想される。

図-1, 2に、HTT 1500°Cのカーボンから合成した化合物(以下HTT-1500と略す)とHTT-2300, グラファイト化合物の H_2 , D_2 純ガスに対する吸着等温線を示す。原料炭素材及び組成によって吸着等温線がかなり異なっていることがわかるが、この状況を詳しく調べるために、 H_2 のみに着目し、各化合物について平衡圧500 Torrにおける吸収量で規格化したのが図-3である。これにより、HTT-1500は、HTT-2300及びグラファイト化合物とは大きく異なり、平衡圧が増加しても吸着サイトが埋まりにくい(すなわち吸着サイトのエネルギーレベルの高いものが多い)ということが明白である。また、同じHTT-1500では C/K の値が小さい程、この傾向が著しくなっている(ただし、 $KC_{8.4}$ と $KC_{12.3}$ の違いはわずかで"ある")ことがわかるが、これはHTT-2300とグラファイト化合物において $KC_{14.6}$ と $KC_{22.1}$ が同じ曲線を与えているのと比較すると対照的である。

純ガスの吸着等温線において、その形と並んで重要なもう一つのファクターは吸収量の絶対値である。HTTの低い化合物については測定圧力範囲内で飽和になっているので、便宜的に平衡圧500 Torrにおける吸収量を取り、 KC_x の組成に対してプロットしたのが図-4である。グラファイト化合物についての結果は、Lagrangeらの通常黒鉛化合物に対して成り立つ KC_8-KC_{24} 混合物モデル⁽³⁾に良く一致していると言える。またHTT-1500, 2300については、HTT-1250と通常黒鉛化合物の中間の挙動も示しており、HTTが低い程、HTT-1250の挙動に近づいてゆくことがわかる。そして特に $C/K \sim 8$ 付近で KC_8-KC_{12} 混合物モデルの様子に接近しており、 KC_8 と KC_{24} の間に存在する中間相を示唆しているように思われる。またHTT-1250において $X \geq 15$ の部分で吸収量が減少する理由としてLagrangeは、 H_2 を吸蔵できない2nd stageの存在を考えているが、HTT-1500, 2300においても H_2/K は2まで到達せず、乱層構造の多いカーボン層間にインターカレートしたカリウムによって、理想的な KC_x の結晶とはかなり様子が異なった吸着サイトが形成されていることが考えられる。

以上、 H_2 純ガス吸着等温線のみからのアプローチを行って来たが、以下では同位体効果からのアプローチを行ってゆく。まず、図-1, 2より、いずれの化合物においても、 D_2 の方が H_2 よりも吸収しやすいということが明白であるが、各化合物について同じ平衡水素圧における D_2 と H_2 単独のガスに対する吸収量の比を平衡水素圧に対してプロットしたのが図-5である。HTT-1500, HTT-2300及びグラファイト化合物と比較して著しく同位体効果が大きく、またHTT-1500同志の比較では C/K の値に大きく依存することがわかる(さらに、 $KC_{8.4}$ と $KC_{12.3}$ との違いは $KC_{12.3}$ と $KC_{20.9}$ との違いに比べて少ない)。

次に、 H_2/D_2 混合ガスに対する同位体分配係数 $\alpha_{H/D} (= [D_2/H_2]_{吸着相} / [D_2/H_2]_{気相})$ の測定結果を図-6に示す。同位体分配係数 $\alpha_{H/D}$ は、通常黒鉛、HTT-2300(グラファイト)

HTT-1500の順に大きくなり、平衡気相組成にはあまり依存しない。なお、圧力依存性については、最も精度の高い実験(6)において、圧力の増加に伴って $\alpha_{H/D}$ がわずかに減少する傾向を見せているが、詳しい議論のためにはもう少しデータが必要であろう。

図-7に、 H_2/HT 混合ガスに対する同位体分配係数測定結果を示す。各化合物について、平衡水素圧20~500 Torr, 平衡気相中のHT濃度1~250 pCi/ml (H_2, NTP)で同位体分配係数 $\alpha_{H/T}([HT/H_2]_{吸着相}/[HT/H_2]_{気相})$ は、圧力、濃度に依存せず一定である。また、HTT-1500, HTT-2300 いずれに対しても $\alpha_{H/T}$ は、C/Kの増加に対して、途中まで一定値をとり、その後直線的に減少している。この実験結果は、良く黒鉛化された炭素材から合成した化合物に対して成り立つとされている KC_8-KC_{24} 混合物モデルでは、(KC_8 は水素を吸蔵しないので、 $x \leq 24$ の範囲で $\alpha_{H/T}$ は一定となることから、)説明できず、 KC_8 と KC_{24} の間に水素を吸収するサイトを有する化合物相が存在すると仮定すれば理解できる。たとえば、HTT-1500の場合には、 $x \leq 12$ のときには、水素を吸収しない KC_8 と水素を吸収する中間相の混合物であって中間相単独の $\alpha_{H/T}$ の値を示し、 $12 \leq x \leq 24$ のときには、いずれも水素を吸収する中間相と KC_{24} の混合物でこれらの混合比によって $\alpha_{H/T}$ の値が決定されると考えるのである。このように考えるとHTT-1500の場合には、図-3, 4, 5の結果をも定性的にうまく説明できる。さらに、HTT-2300の場合には、中間組成の化合物相を考えると図-4の結果もうまく説明できるし、図-2, 3でグラフが x の値にあまり依存しないことを考えると、吸着サイトの状態が理想的な KC_{24} とそれほど大きく異なっていないと考えられる。中間組成化合物相に対する $\alpha_{H/T}$ がHTT-1000, HTT-2300, HTT-1500の順に大きくなっていることから、ホストの炭素材の乱層構造のために生成した KC_x の水素吸着サイトが理想的な KC_{24} 結晶とは大きく異なっていることがわかるが、あまりHTTが低くなくても $\alpha_{H/T}$ は小さくなり、これらのことから、主に、 $\alpha_{H/T}$ の値に影響するのは、 KC_x の層間距離分布とカリウムの侵入している状態の両者が考えられる。

(参考文献)

- (1) K.Watanabe et al, Nature 233, 160 (1971).
- (2) K.Watanabe et al, Proc. Roy. Soc., London, A333, 51 (1973).
- (3) P.Lagrange et al, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 281, C-381 (1975).
- (4) P.Lagrange et al, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 283, C-551 (1976).
- (5) T.Terai et al, J. Nucl. Sci. Technol. 18, 643 (1981).
- (6) 高橋洋一ほか, "重水素およびトリチウムの分離" (中根良平ほか編, 学芸出版センター, 1982).

表-1 原料炭素材のX線ハロメーター

	Co(002)	Co(004)	Co(110)	Li(002)	Li(004)
HTT 1000°C	6.968 Å	—	—	21 Å	—
HTT 1500°C	6.870 Å (6.879 Å)	—	—	18 Å (36 Å)	—
HTT 2000°C	6.847 Å	6.845 Å	—	170 Å	170 Å
HTT 2300°C	6.738 Å	6.737 Å	—	—	—
HTT 2600°C	6.735 Å	6.736 Å	2.762 Å	110 Å	150 Å
天然黒鉛	6.707 Å	6.707 Å	—	—	—

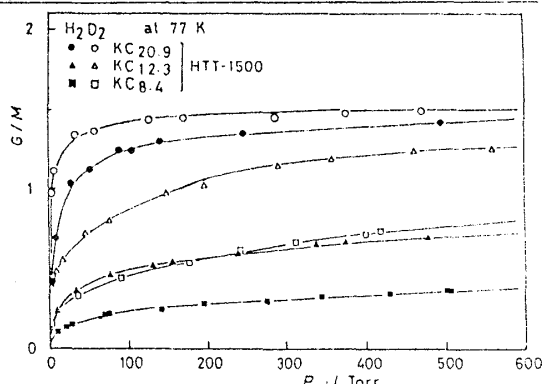


図-1 H_2, D_2 に対する吸着等温線 (HTT-1500)

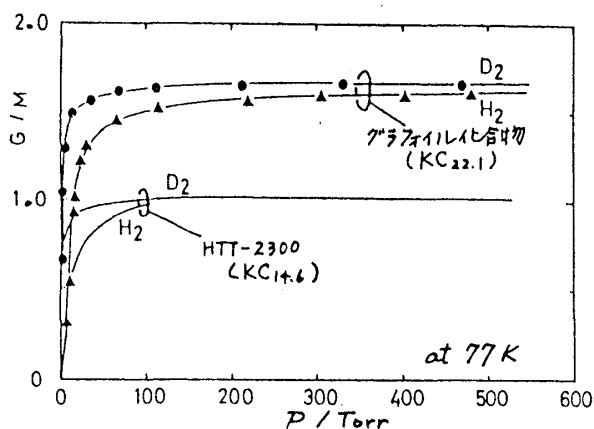


図-2 H_2 , D_2 に対する吸着等温線 (HTT-2300, グラス化化合物)

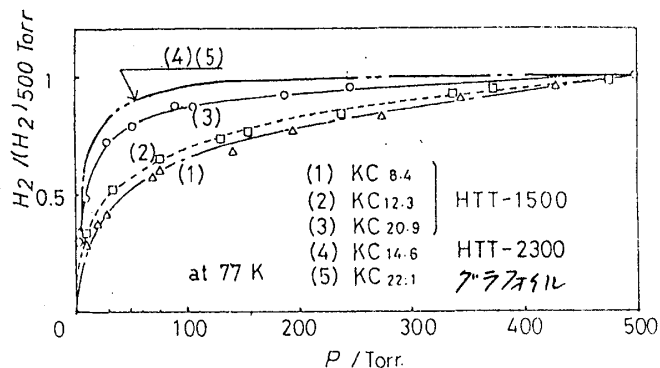


図-3 規格化した吸着等温線

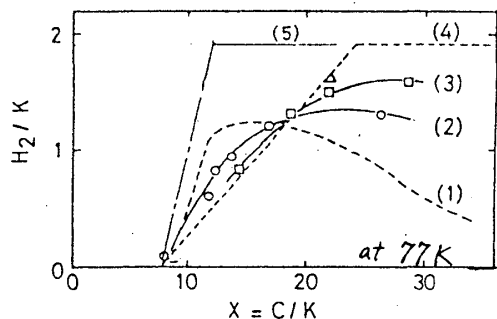


図-4 KC_x の水素吸収量 (500 Torr)

- (1) HTT-1250⁽³⁾ (2) HTT-1500
(3) HTT-2300 (4) 通常黒鉛⁽³⁾
(5) KC_8 - KC_{12} モデル Δ グラス化

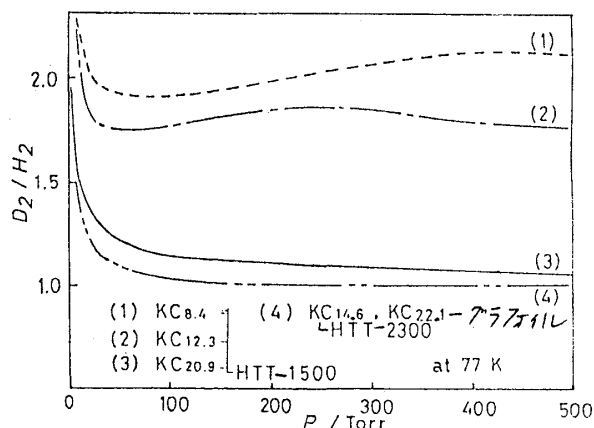


図-5 KC_x に対する D_2 と H_2 の吸着量比

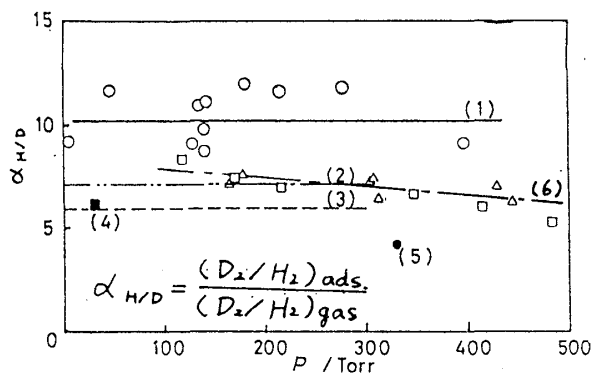


図-6 H_2/D_2 混合ガスに対する KC_x の分配係数 (77 K, D_2 : 5~70%)

- (1) HTT-1500 (KC_{12})⁽⁶⁾ (2) HTT-2300 (KC_{15})⁽⁶⁾ (3) HTT-2300 (KC_{24})⁽⁶⁾ (4) 通常黒鉛 (KC_{36})⁽²⁾ (5) 通常黒鉛 (KC_{24})⁽⁴⁾ (6) Δ : HTT-2300 (KC_{24})
 $\square$: グラス化 (KC_{22})

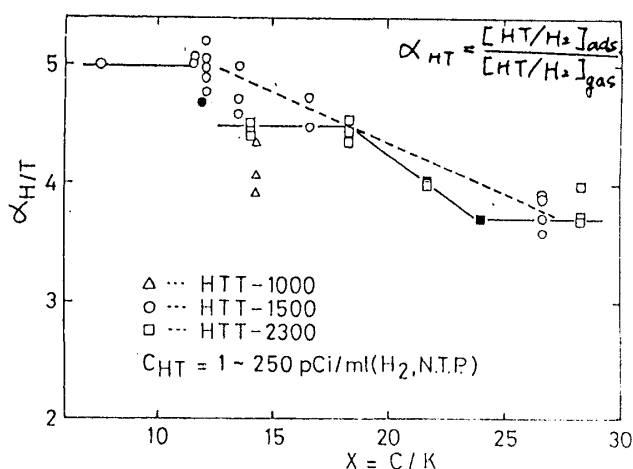


図-7 H_2/HT 混合ガスに対する KC_x の分配係数 (77 K, 30~500 Torr)

- Δ ... HTT-1000
 $\circ$... HTT-1500
 $\square$... HTT-2300
 $\bullet$ HTT-1500 (KC_{12})
 $\blacksquare$ HTT-2300 (KC_{24})⁽⁵⁾