

遷移金属修飾 $g-C_3N_4$ 化合物による水素吸着

Hydrogen sorption by transition metal modified $g-C_3N_4$ Compounds

○横地慶亮¹, 渡貫泰寛², 遠山岳史², 小嶋芳行², 西宮伸幸²*Keisuke Yokochi¹, Yasuhiro Watanuki², Takeshi Toyama², Yoshiyuki Kojima², Nobuyuki Nishimiya²

Abstract: High capacity hydrogen storage materials consisted of light elements were prepared by decoration of graphite-like carbon nitride ($g-C_3N_4$ compounds) to encourage the hydrogen society. While $g-C_3N_4$ compounds without any supported metals absorbed hydrogen to contain less than 0.7 mass % of hydrogen at 77 K under 1 MPa, those decorated with Pt absorbed 1.052 mass % of hydrogen, and those decorated with Pt and Mn, 1.827 mass % of hydrogen. The enhancement of hydrogen capacity would be owing to hydrogen spillover, and appropriate metals which promote the maximum hydrogen absorption are being sought.

1. 緒言

化石燃料の燃焼によって発生する二酸化炭素の排出に起因する地球温暖化の弊害および化石燃料の枯渇問題が日本国内において広く認知されており、国際的にも国家の枠組みをこえて共有すべき世界共通の主要な環境問題の一つとして指摘されている。現在、化石燃料に代わる新燃料によるエネルギー開発が必要であり、化石燃料と比較して環境に与える負荷が少ない水素由来のクリーンエネルギー開発が行われている。水素由来のクリーンエネルギー開発を促進し水素社会の実現および発展に寄与するためには水素供給を安全かつ安定的に行う必要があるが、現在は経済的観点から水素輸送は高压タンクを利用している。しかし高压であるがゆえに危険性も伴う。よって水素供給を安全に行うためには高压タンクに代わって低压で水素貯蔵が可能な費用対効果の高い高容量水素貯蔵材料が必要である。従来の高水素貯蔵材料として合金が挙げられるが高重量であり、輸送媒体としては不向きである。よって軽元素から成る軽量かつ細孔を無数に保持し比表面積が大きい水素貯蔵材料の開発が必要である。そこで本研究では機械的・電気的・化学的特性を持つ新規コンセプト材料であり、光触媒や蛍光体として有望である炭素系材料であるグラファイト状窒化炭素（以下 $g-C_3N_4$ ）に着目した。 $g-C_3N_4$ はメラミンを焼成することで、アンモニアを脱離しながらメラム ($C_6H_9N_3$)、メレム ($C_6H_6N_4$)、メロン ($(C_6N_9H_3)_x$) を経て生成され、表面上にガスを吸着するため貯蔵材料の一つとして注目されている。また水素解離作用を有する Pt を $g-C_3N_4$ 化合物（以下 CN）に加えることでスピルオーバー現象による水素吸着量の増加が期待される。さらに 3d 遷移金属元素の一つである Mn を加えると焼成中に Mn が酸化されることで Pt の酸化を防止し Pt の水素解離作用を高めることも期待される。本研究において、CN の水素吸着量の増加を目的とし高比表面積を有する無修飾 CN、Pt 修飾 CN および Pt+3d 遷移金属(Mn)修飾の 3 種類の CN を作製し、それぞれの水素吸着への影響について検討した。

2. 方法

メラミン 7.5 g および塩化アンモニウム 2.5 g を乳鉢に入れ、ホルムアルデヒド 4 mL およびアセトン 1 mL を加え混合した後に室温下で 24 時間乾燥させた。乾燥後に無修飾 CN については 40°C において乾燥機により 24 時間乾燥させた。Pt 修飾 CN および Pt+Mn 修飾 CN についてはジニトロジアミン白金(II)を CN に 250 nm²あたり Pt 原子 1 個になる様に調整し Pt とモル比 10 倍の Mn を金属修飾するためにアセチルアセトンマンガン(III)を加えた後に、メラミンを加えて溶解させたメタノールを溶媒として混合させて Pt および Pt+Mn を CN に修飾し乾燥機内で 24 時間乾燥させた(以下無修飾 CN、Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN)。この操作により得られた試料を空気雰囲気下において電気炉により 450°C で 60 分間保持(一次焼成)した後、700°C で 60 分間保持(二次焼成)し、修飾条件の異なる 3 種の試料を得た。試料のキャラクタリゼーションは BET 式比表面積測定および X 線回折 (以下 XRD) を $CuK\alpha$ 線を用いることによって行い、水素吸着放出特性は圧力-組成等温線 (以下 PCT) 測定により液体窒素温度下で行った。

3. 結果

Figure 1 に無修飾 CN、Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN の X 線回折図形を示す。 $g-C_3N_4$ の層状構造由来のピークは 2

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・教員・応化

$\theta=26.4^\circ$ であり, 無修飾 CN については $2\theta=26.4^\circ$ 付近でのブロードなピークが認められる. また Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN については無修飾 CN と比較してやや低角にピークがシフトしている. 双方の X 線回折図形において特定の金属由来の顕著なピークが認められないことから金属が局所的に偏在することなく CN 全体に渡って修飾されたと考えられる.

Figure 2 に無修飾 CN, Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN の PCT 測定結果を示す. 無修飾 CN の最大水素吸着量は 0.696 mass%, Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN については最大水素吸着量がそれぞれ 1.052 mass% および 1.827 mass% となった. Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN は無修飾 CN と比較してそれぞれ約 1.5 倍, 約 2.6 倍の水素吸着量を示しており Pt および Mn が水素吸着量の増加に寄与しかつ促進させていることは明らかである. よって Pt および Mn が水素解離サイトとして作用する原子状水素の吸着が生じていたと考えている.

Figure 3 は比表面積が水素吸着量へおよぼす影響を示している. 図中の直線はグラファイト上に水素が二次元的に凝縮したときの比表面積と水素吸着量の関係から実験的に求められたものである.^[1]ここではこの直線を Freimuth 直線とよぶ. 直線を基準として下側に来るプロットは水素がグラファイト上に物理吸着したことを示す. 無修飾 CN の比表面積 $405.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と比較すると Pt 修飾 CN および Pt-Mn 修飾 CN の比表面積はそれぞれ $396.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $383.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と小さくなり, Pt-Mn 修飾 CN の比表面積は最小であった. しかし水素吸着量は比表面積の低下にも関わらず増加し, Freimuth 直線よりも上側にプロットされたことから金属修飾 CN において物理吸着に加えて Pt 単体および Pt+Mn によってスピルオーバー現象および化学吸着の双方がおり, 水素吸着量の増加が生じたと考えている.

4. まとめ

無修飾 CN と比較して Pt および Pt+Mn を修飾したことにより水素吸着量が大幅に増加した. よって 2 種類の 3d 遷移金属による水素吸着量の促進および寄与が確認された. また Pt および Mn による化学吸着およびスピルオーバー現象が生じていたと考えている.

5. 参考文献

[1] N. Nishimiya, Y. Date, Y. Kojima, T. Toyama, *Journal of Alloys and Compounds*, 580 (2013) s305-s308

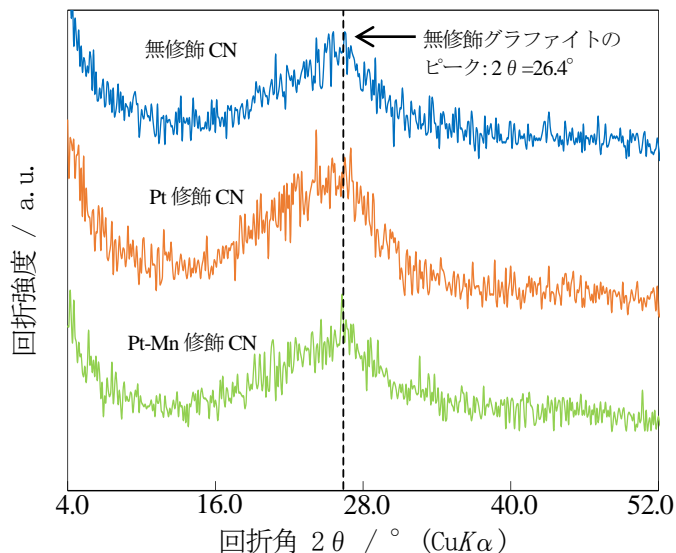


Fig. 1 各 CN 試料の X 線回折図形

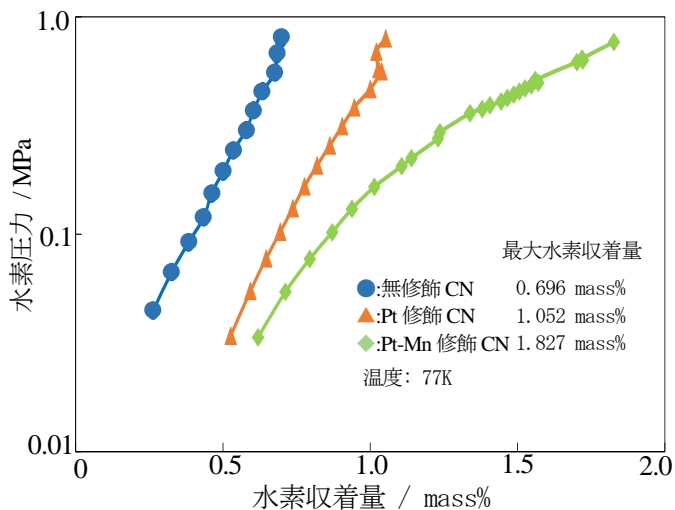


Fig. 2 各 CN 試料の PCT 測定結果

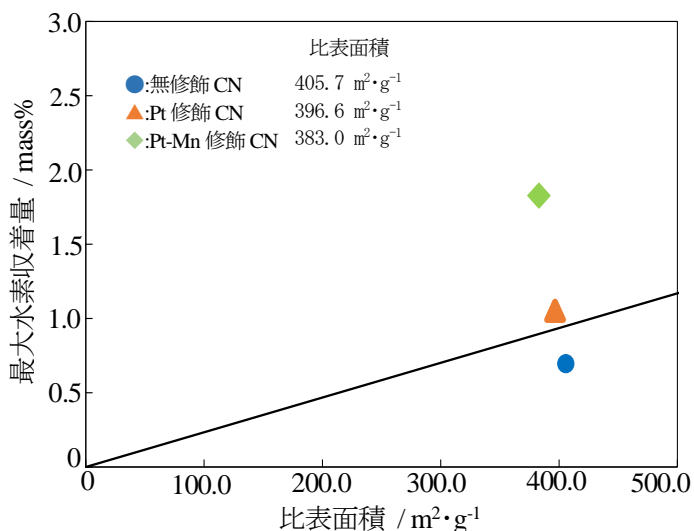


Fig. 3 各 CN 試料の水素吸着量に及ぼす比表面積の影響

※図中の直線は Freimuth 直線 (本文参照)