

N-7

## 遷移金属修飾 BCN 化合物の水素収着 Hydrogen Sorption of Transition Metal Modified BCN Compounds

○鈴木敬浩<sup>1</sup>, 金子剛大<sup>2</sup>, 遠山岳史<sup>3</sup>\*Takahiro Suzuki<sup>1</sup>, Takehiro Kaneko<sup>2</sup>, Takeshi Toyama<sup>3</sup>

Abstract: Hydrogen storage behaviors of BCN compounds modified by transition metals were studied. The BCN compounds, which had graphite-like layered structures composed of boron, carbon and nitrogen, were prepared by calcining boron containing melamine formaldehyde resin. Hydrogen storage capacity of BCN compounds was enhanced by modifying with transition metals. The maximum hydrogen storage capacity at 77 K under 0.8 MPa of hydrogen was 1.403 mass% for Pt-Fe modified BCN with specific surface area (SSA) of 441.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The hydrogen storage capacity of Pt-V modified BCN was inferior to that of Pt-Fe BCN, but the ratio of the hydrogen capacity to SSA was the highest.

### 1. 目的

近年, 化石燃料の大量消費により発生する二酸化炭素などの温室効果ガスを原因とする温暖化問題が取り上げられている. この問題を解決するために, 太陽光や風力などの再生可能エネルギーが, 発電時に二酸化炭素を排出しないクリーンエネルギーとして注目されている. しかし, 太陽光発電および風力発電は天気のような周囲の環境に左右されやすく, 出力が不安定であることから, 電力の安定した供給が難しいという問題点が存在する. そこで, 二酸化炭素を排出せず, かつ安定した供給が可能な水素エネルギーが注目されている. 水素エネルギーを利用するためには, 安全で効率的な水素の貯蔵が必要である.

炭素材料は, 水素の収着・放出速度が大きいことや繰り返し耐久性が高いこと, 軽量である等の性質を持つことから, 優れた水素貯蔵材料として期待される. さらに, グラファイト構造中にヘテロ原子を導入することで, 水素分子の解離のための活性中心が生成し, 水素貯蔵量が増大することが報告されている [1]. そこで本研究ではホウ素, 炭素および窒素の 3 種の元素から構成されるグラファイト状化合物である BCN 化合物 (以下 BCN) に着目した. 一方, 炭素材料への水素分子の最大物理吸着量は, 試料の比表面積 1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> あたりに 2.34 mass% と比表面積に比例するが, 遷移金属修飾を施した試料の水素収着量はその理論値を上回ることが報告されている. このことから, 修飾した遷移金属によって水素分子が原子状に解離し, 試料の表面上に拡散するというスピルオーバー現象が生じることによって, 試料表面への物理吸着に加えて原子状水素の収着が起り, 水素収着量が増加したと考えられる. そこで, 本研究ではスピルオーバーの発現に有利と考えられている Pt およびその他の遷移金属を BCN に共修飾することで, 遷移金属種と水素収着量の関係性を評価した.

### 2. 方法

#### 2. 1. BCN の作製 [2]

メラミン 2 g とホウ酸 0.3 g を純水 10 cm<sup>3</sup> へ分散させて, その懸濁水溶液を 60°C で攪拌した. そこにホルムアルデヒド水溶液 4.2 cm<sup>3</sup> を添加して, 30 分間攪拌した. そこへ塩酸 2 cm<sup>3</sup> を溶液へ加えて, 1 時間溶液を沸騰させることによって白色沈殿物を得た. これを 70°C において乾燥させることによって, ホウ素含有メラミン樹脂 (MFB resin) を作製した. 得られた MFB resin を Ar-10%H<sub>2</sub> ガス雰囲気下 800°C で 1 時間保持して焼成した. その後, 試料の煮沸洗浄を 1 時間行うことによって BCN を得た.

#### 2. 3. 遷移金属の修飾

Pt アセチルアセトナート塩と Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu のアセチルアセトナート塩のうち 1 種類を選択し, メタノールに溶解させた. つぎに, Pt を BCN に対し 0.055 mass%, 他の元素ではモル比で Pt:その他 = 1:10 となるように調製し, BCN に添加した. 同様に, Pt と等 mol 量の Pd を添加したのもも作製した. これを 70°C にて乾燥させ, 管状炉にて Ar-10%H<sub>2</sub> ガス雰囲気下 500°C で 1.5 時間焼成することによって金属修飾 BCN を得た.

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 日大理工・教員・応化

### 3. 結果・考察

#### 3. 1. BCN の X 線回折図形

Figure 1 に BCN の X 線回折図形を示す. 作製した BCN は 25° 付近にグラファイト状積層構造に由来するブロードなピークが見られた. また, Pt 修飾試料でも同様なピークが見られたが, Pt のピークは確認できなかった. 同様に, Pt-V 修飾 BCN で例示するとおり, Pt と他の遷移金属を修飾した場合も, 層状構造は確認され, 金属は確認できなかった.

#### 3. 2. 金属修飾による水素吸着量の変化

Figure 2 に無修飾, 未焼成 Pd および焼成 Pd-BCN の比表面積と最大水素吸着量の関係を示す. 図中の直線は水素がグラファイト表面上に二次元的に凝縮した際の比表面積と最大水素吸着量の関係から実験的に求められたものである [3]. 未焼成 Pd-BCN は無修飾に比べ比表面積が小さい値となったが, 水素吸着量はほぼ同量であった. これは, Pd アセチルアセトナートの修飾によって材料表面が被覆され比表面積が低下する一方で, 修飾 Pd によるスピルオーバー現象が生じたことにより, 比表面積あたりの水素吸着量が増加したためと考えられる. また, 未焼成 Pd-BCN を焼成することで, 比表面積は無修飾のものと同様となり, 水素吸着量は大きくなった. これは, 未焼成 Pd-BCN を被覆していた Pd アセチルアセトナートの有機成分が焼成により除去され, 残留した金属 Pd によりスピルオーバーが生じたためと考えられる.

#### 3. 3. BCN の比表面積と最大水素吸着量の関係

Figure 3 に各種遷移金属修飾 BCN の比表面積と最大水素吸着量の関係を示す. 図より, Pt-Cu-BCN を除く全ての試料の最大水素吸着量は図中の直線を上回り, とくに Pt-Fe-BCN が 441.9  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  で 1.403 mass% と最も大きな値を示した. また, Pt-V-BCN の最大水素吸着量は 1.314 mass% と Pt-Fe-BCN には劣るが, 比表面積が 347.0  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  と他の試料に比べ小さいことから, 比表面積あたりの水素吸着量では最大となった.

### 4. まとめ

作製した BCN に遷移金属を修飾することで, スピルオーバー現象に起因すると考えられる水素吸着量の増大が確認された. Pt-Fe 修飾 BCN の 77 K, 0.8 MPa における最大水素吸着量は 1.403 mass% と作製した遷移金属修飾 BCN の中で最大となった. 一方, Pt-V-BCN においては比表面積 347.0  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  に対し最大水素吸着量が 1.314 mass% となり, 比表面積あたりの水素吸着量では最大となった.

### 5. 参考文献

[1] A. Ariharan et al., "Hydrogen storage on boron substituted carbon materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 3527-3536 (2016).  
 [2] 新井保彦, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏: 「ホウ酸塩を含むメラミン樹脂からの B/C/N 材料の調製とそのキャパシタ特性」, *炭素*, **251**, 11-14 (2012).  
 [3] H. Freimuth et al., "The commensurate-incommensurate transition of hydrogen monolayers physisorbed on graphite", *Surface Science*, **189/190**, 548-556 (1987).

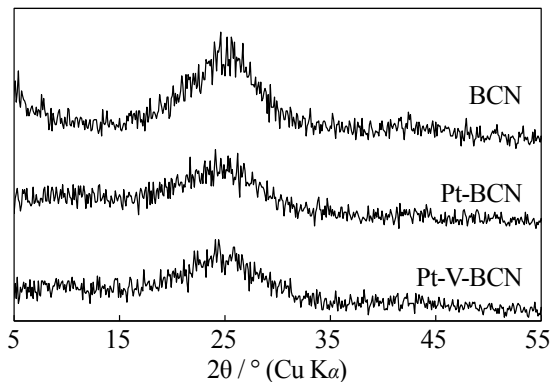


Figure 1. X-ray diffraction patterns of BCN compounds.

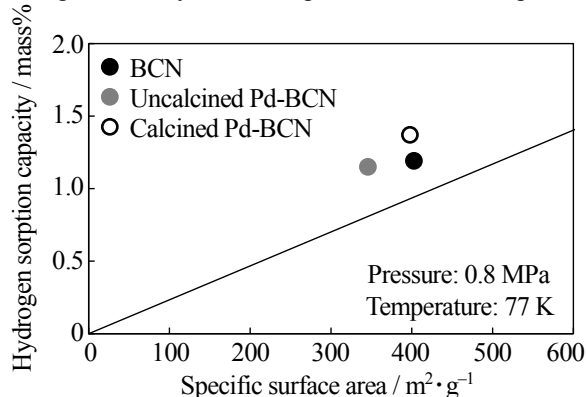


Figure 2. Relationship between hydrogen sorption capacity and specific surface areas of Pd modified BCN compounds.

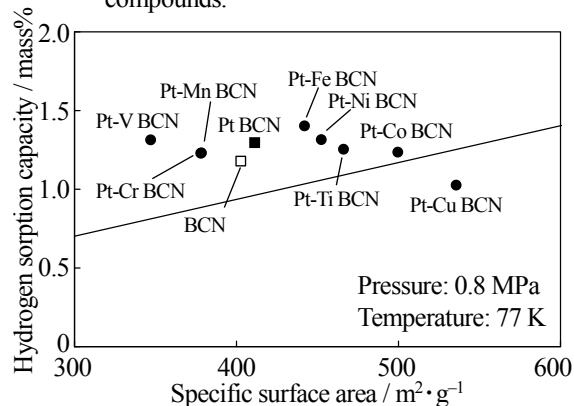


Figure 3. Relationship between hydrogen sorption capacity and specific surface areas of various transition metal modified BCN compounds.