

## 水素貯蔵用シルセシキオキサン架橋型ピラー化炭素の創生

研究代表者

松尾吉晃 兵庫県立大学大学院工学研究科

共同研究者

米沢晋 福井大学大学院工学研究科



### 1. 研究の背景と達成目標

炭素層間を数個から数十個のシリコンと酸素からなる細いシルセスキオキサン類で架橋した構造を持つピラー化炭素中のピラー間に生じる細孔の大きさとその数を最適化することによって、燃料電池自動車への搭載が可能な6重量%を超える大きな水素吸蔵能を示す材料の合成を目指し以下の項目について検討した。

層間距離およびピラー間距離を制御したピラー化炭素の合成と従来0.05gであったピラー化炭素の合成スケールを5倍以上にすることを目標とした。

吸着挙動を詳細に検討することにより、ピラー化炭素の表面積・細孔構造・細孔壁の性質の解明することを目標とした。

で得られるピラー化炭素の室温、高圧下での水素吸蔵量を明らかにすることを目標とした。

### 2. 主な研究成果と社会学術へのインパクト

- ・ピラー化炭素中のピラー間隔が0.36-0.4nm程度に非常に精密に制御されていること、細孔が柔軟であることを明らかにした。
- ・ピラー化炭素中の細孔は細長く、分子厚みがピラー間隔以下であれば長さが2.3nm、分子幅が0.8nm以下の分子であればこれを格納できることがわかった。
- ・室温、20MPa下で、最大0.6%の水素を吸蔵できるピラー化炭素が得られた。
- ・水素吸蔵に伴う吸着熱は-11kJ/molに達するものがあり水素と細孔間の相互作用が比較的強いことがわかった。

これらの結果をもとにさらにピラー化炭素中の細孔を最適化することによって、燃料電池車の水素貯蔵媒体としての応用が期待される。さらに、制御された細孔をもつこと、電気伝導性を示すことからピラー化炭素がガス分離材料、センサー材料としても有望であることが明らかとなっており、幅広い分野への応用が期待される。

### 3. 研究成果

表1に示すように、シリル化剤の種類(C<sub>n</sub>:炭素鎖長nのアルキルトリクロロシラン、APS:3-アミノプロピルトリエトキシシラン)、反応回数、熱分解温度を変化させることによって様々な層間距離(1.34-1.6nm)、比表面積(562-942m<sup>2</sup>/g)、細孔容積(0.21-0.42mL/g)のピラー化炭素を得ることができた。また、このうちメチ

表1 様々な条件で合成したピラー化炭素の構造と細孔パラメータ

Precursor	Temp. / °C	I <sub>c</sub> / nm	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> /g	V <sub>μp</sub> (α <sub>s</sub> , N <sub>2</sub> ) / mL/g	V <sub>μp</sub> (DR, CO <sub>2</sub> ) / mL/g	Si content / %	Packing density / g/mL	He density / g/mL
C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> SiGO	500	1.34	562	0.29	0.21	21.9	0.8	2.1
C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> SiGO	600	1.43	591	0.27	0.15	21.3	0.52	1.92
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> SiGO	500	1.41	839	0.38	0.22	21.3	0.7	2.1
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> SiGO	600	1.6	942	0.42	0.15	20.8	0.55	2.10
C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> SiGO	500	1.47	562	0.26	0.17	20.6	0.50	1.92
APS-C <sub>8</sub> SiGO	500	*	653	0.21	0.15	26.8	0.8	2.1
APS-C <sub>14</sub> SiGO	500	*	675	0.22	0.17	25.6	0.6	2.1
APS-C <sub>18</sub> SiGO	500	*	652	0.22	0.16	25.0	0.8	1.78

ルトリクロロシランで繰り返しシリル化して得られた酸化黒鉛からのピラー化炭素への最小分子厚みの異なる分子の挿入挙動から、図1のように分子厚みが0.36nmのジエトキシエタンが挿入されたの

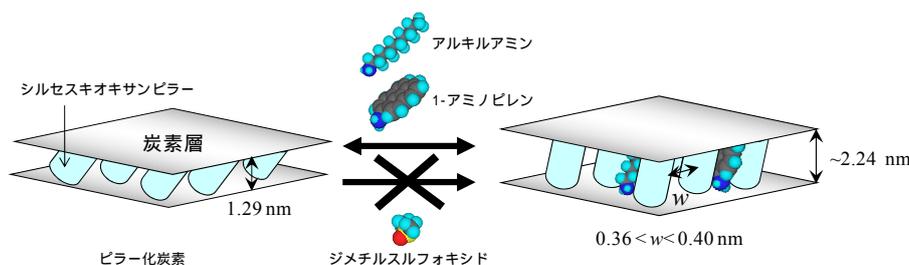


図1 ピラー化炭素への有機分子のサイズ選択的インターカレーション

に対し0.40nmのジメチルスルフォキドが挿入できなかったことからピラー間隔が0.36と0.40nmの間であることがわかった。さらに、n-ヘキサデシルアミン、1-アミノピレン等の挿入可能なことから、ピラー長が1.9nm、細孔直径が0.8nm程度であることも明らかとなった。これらのピラー化炭素へは室温、高圧下で最大0.6%の水素が吸蔵できたが、図2の細孔容積との関係から、活性炭等よりも細孔あたりの貯蔵量が大きく、吸着熱も室温での水素吸蔵に適していると思われる-15~-40kJ/molに近い-11kJ/molに達するものがあることがわかった。

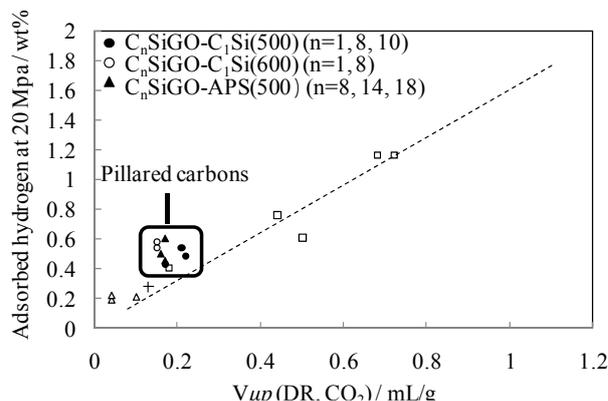


図2 ピラー化炭素の水素吸蔵量と細孔容積の関係

#### 4. 今後の展開

現在のピラー化炭素の細孔は細長く、幅は水素の吸着に適した0.6nmに近いものであるが、1.9nmと長過ぎるのが現状である。今後はピラー長の短縮や細孔の分割などにより、さらに細孔構造を制御することによって水素吸蔵量の増加を目指す。また、ピラー化炭素へは有機分子のサイズ選択的なインターカレーション挙動が見られることから、この特異な細孔構造を生かしたガス分離材料への応用や導電性を持つことを利用したセンシング材料への応用等も考えられ、新たな細孔性物質として様々な応用が期待される。

#### 5. 発表実績

##### 論文

1. Size-dependent inclusion of organic molecules into elastic pillared carbons, Y. Matsuo, K. Konishi, Chem. Commun. 47, 4409-4411 (2011)
2. Preparation of microporous pillared carbons from the silylated graphite oxide prepared by a two-step method, Y. Matsuo, T. Komiya, S. Ueda and Y. Sugie, J. Phys. Chem. Solid, accepted
3. Intercalation of various organic molecules into pillared carbon, Y. Matsuo, K. Konishi, Carbon, 50 (2012) 2280-2286.
4. Pillared carbons consisting of silsesquioxane bridged graphene layers for hydrogen storage materials, Int. J. Hydrogen Energy, Y. Matsuo, S. Ueda, K. Konishi, J. P. Marco-Lozar, D. Lozano-Castelló and D. Cazorla-Amorós, 37, (2012) 10702-10710
5. 2段階法でシリル化した酸化黒鉛からのピラー化炭素の合成における水添加の効果, 植田興, 松尾吉晃, 炭素, 253 (2012) 116-121.

##### 講演

「水素吸蔵用ピラー化炭素の合成」兵庫県立大学環境エネルギーセンターシンポジウム 2012.3.13 じばさんビル