

論文の内容の要旨

氏名：金子 剛 大

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：多様な形態を有する金属修飾炭素材料の水素吸着放出特性に関する研究

環境問題およびエネルギー問題等を背景とした水素エネルギーの導入が世界的な潮流となっている。水素は様々な一次エネルギーからの製造が可能な二次エネルギーであり、長期間および大容量の貯蔵が可能である。水素は優れたエネルギーキャリアであるが、気体であるために体積あたりのエネルギー密度は低い。そのため、水素の利活用にはその貯蔵方法が重要となる。貯蔵方法としては高压化、液化および水素貯蔵材料がある。この水素貯蔵材料の候補の一つとして、炭素材料が挙げられる。炭素材料は軽量で耐久性が高く、さらに水素の吸着放出が可逆的かつ速いことが利点である。金属未修飾の炭素材料の水素貯蔵メカニズムは、材料表面への水素分子の物理吸着である。また、水素吸着は比表面積や温度などに大きく影響される。このため、炭素材料の水素吸着量の増加を目的として、金属の修飾が行われている。これは、金属の効果により水素分子が原子状に解離して、材料表面に移動、吸着することによるものであり、協同効果とも呼ばれている。しかしながら、その原子状水素の吸着およびその吸着プロセスについては、依然として議論がなされている。

そこで、はじめに炭素材料への修飾金属種として従来から用いられている貴金属の代替となる、金属種の新たな組み合わせによる新規金属修飾炭素材料を設計した。さらに、金属と炭素材料の水素吸着における協同効果が確実に存在することの確認を行った。この際、水素吸着量の増加のための新たなアプローチとして、炭素材料への単なる金属の修飾ではなく、水素分子解離機能により生成した原子状水素も含めた水素の吸着に対して活性なサイト、すなわち金属-炭素複合サイトの形成も有効であると考えた。また、水素貯蔵用としての炭素材料の成果の普遍化の観点から市販炭素材料を用いて、水素吸着に適した材料特性の付与のための熱処理条件および適切な金属修飾量について検討した。幅広い温度域での水素吸着等温線測定を行うことにより、金属修飾量、水素吸着量および温度の関係も明らかにした。最後に、熱力学的解析を用いて、水素の吸着プロセスについて考察した。

本論文では、多様な形態を有する金属修飾炭素材料を種々の方法にて作製し、構造、組成および物性の相互関係を明確化するとともに、水素吸着放出特性および推測される水素吸着プロセスを示した。これらの成果から、水素貯蔵材料としての金属修飾炭素材料の可能性についても示した。

本論文は全8章により構成されている。以下に、本論文の概要を述べる。

第1章 本研究の目的

本章では、炭素材料を用いた水素貯蔵に関する研究の現状を示し、本研究の意義について述べた。

第2章 本研究の背景

本章では、はじめに水素エネルギーキャリアとともに、水素エネルギーシステムについて解説した。また、種々の水素貯蔵方法を示し、とくに水素貯蔵材料についてはその特徴および水素量をまとめた。さらに、炭素材料について、水素吸着量と比表面積との関係性およびその水素吸着構造について述べた。金属修飾炭素材料による水素吸着量の増加メカニズムについても解説し、最後に本研究に関連する試料の作製方法について示した。

第3章 本研究で用いた主な評価および測定方法

本章では、材料のキャラクタリゼーションに用いた主な装置と、前処理、測定および評価手法について述べた。また、水素吸着放出特性評価および昇温脱離挙動評価についても解説した。

第4章 エレクトロスピンニング法を用いた FeNiCr 修飾繊維状炭素材料の作製および水素吸着放出特性

本章では、ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile, PAN) を溶解させた N,N-ジメチルホルムアミド溶液のエレクトロスピンニングにより作製した PAN 繊維を炭化させることにより、繊維状炭素材料 (Fibrous carbon material, FCM) を作製した。また、PAN とともに金属アセチルアセトナートを溶解させることで FeNiCr 修飾 FCM を作製した。Fe および Cr は炭素との複合化促進のため、Ni は水素分子解離のために選択した。炭化時の水蒸気賦活による比表面積の増加を試みるとともに、仕込み金属

アセチルアセトナート濃度が水素吸着放出特性におよぼす影響について検討した。仕込み金属アセチルアセトナート濃度は最大 $112 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした。水蒸気賦活あり、濃度 $24 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にて作製した FeNiCr 修飾 FCM が最大水素吸着量 $1.62 \text{ mass}\%$ (77 K, 0.8 MPa) を示した。この試料の比表面積は $501 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、最大となるマイクロ細孔容積を示した。水素吸着には、これまで言われてきた比表面積のほかマイクロ細孔も重要であることが示された。また、すべての FeNiCr 修飾 FCM の水素吸着量は水素分子での理論最大吸着量を上回った。Ni は金属相として存在しており、水素分子解離機能が維持されていると考えられる。FeNiCr は水素吸着における協同効果を発現することが明らかとなった。

第5章 アルコール化学気相蒸着法を用いた FeNiCr-炭素複合材料の作製および水素吸着放出特性

本章では、メタノールを炭素源としたアルコール化学気相蒸着法を用いた FeNiCr と炭素の複合化による水素吸着放出特性の発現、およびステンレス乳鉢を用いた摩砕による、試料内部に存在していると考えられる活性サイトの露出にともなう水素吸着放出特性の向上について検討した。FeNiCr-炭素複合材料の比表面積は $155 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、試料表面には多層カーボンナノチューブが確認された。水素吸着量は $0.59 \text{ mass}\%$ (77 K, 0.8 MPa) であった。摩砕後の比表面積は $166 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ とほぼ同じであったが、水素吸着量は約 1.9 倍の $1.12 \text{ mass}\%$ (77 K, 0.8 MPa) に増加した。摩砕前後どちらにおいても、水素吸着量は水素分子での理論最大吸着量を上回った。とくに、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素吸着量は、その理論最大吸着量の約 3 倍に達した。Ni は金属相であった。昇温脱離測定から、金属と炭素の複合化による水素放出、および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料での水素放出の低温化が確認された。さらに、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素・重水素混合ガス吸着後の放出ガス種は、水素分子 H_2 、重水素分子 D_2 および重水素化水素 HD であった。その 3 種類のガスの放出量の比も原子状吸着時の理論値に近いことから、原子状水素吸着および放出が効率良く行われていることを明らかにした。

第6章 カーボンブラックの水素吸着特性におよぼす熱処理条件の影響

本章では、カーボンブラックの 1 種である市販ケッチェンブラック (Ketjen Black, KB) を用い、熱処理 (水蒸気賦活および 773K-1273 K 処理) により変化させた、比表面積および結晶特性が水素吸着特性におよぼす影響について検討した。熱処理温度の上昇により、KB の比表面積は増加した。また、結晶特性の指標として、ラマンスペクトルより得られた構造欠陥に由来する D バンドおよびグラファイト化炭素に由来する G バンドのピーク強度比 (I_D/I_G 比) を求めた。 I_D/I_G 比が小さいことは、炭素六員環構造の秩序正しさが高いことを示している。 I_D/I_G 比は水蒸気賦活あり 1073 K での熱処理時に最小となった。それ以上の熱処理温度では増加に転じ、水蒸気賦活なしでは熱処理温度の上昇にともない I_D/I_G 比は増加した。水蒸気賦活ありでは、1173 K 処理 KB の水素吸着量は 1073 K 処理 KB よりも減少したが、全体的には比表面積とともに水素吸着量は増加傾向を示した。水蒸気賦活なしにおいても、熱処理温度とともに比表面積は徐々に増加したが、1273 K 処理 KB 以外は未熱処理 KB よりも水素吸着量は減少した。一方、 I_D/I_G 比が小さい、すなわち炭素六員環構造が秩序正しいほど、単位面積あたりの吸着水素原子数は増加傾向を示した。この関係性を用いた水素吸着特性評価は、他の炭素材料にも適用可能と考えられる。比表面積および結晶特性の最適化による、水素吸着特性の向上が期待される。

第7章 カーボンブラックの水素吸着特性における Pd 修飾効果および温度依存性評価

本章では、Pd 修飾 KB (Pd : 0.6 mass%, 4.9 mass% および 9.3 mass%) を作製し、Pd 修飾量および吸着温度が水素吸着量におよぼす影響について検討した。77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K での水素吸着等温線測定より、水素吸着量は Pd の存在にかかわらず低温度ほど増加した。また、Pd 修飾によりほぼすべての温度条件において KB 単体よりも水素吸着量が増加したことから、協同効果が確認された。77K では Pd 0.6 mass% が水素吸着量の増加に適していた。一方、98 K では Pd 4.9 mass%, 123 K 以上では Pd 9.3 mass% が適していた。すなわち、目的温度により最適金属修飾量は異なることが示された。また、Pd 修飾量が多い場合には水素吸着エンタルピー変化の絶対値およびエントロピー変化の絶対値が小さくなることや、低水素吸着量領域での水素吸着にともなうエンタルピー変化の絶対値の増加およびエントロピー変化の絶対値の小ささが確認された。これらの挙動から、Pd による KB の深いポテンシャルサイトへの水素吸着の阻害および水素吸着の進行にともなう水素吸着の安定化が示唆された。さらに、水素吸着初期では原子状水素吸着が起きていることも考えられた。実用面では、金属修飾カーボンブラックの水素貯蔵材料としての可能性も示された。金属修飾は、目的とする温度における協同効果を最大化させる条件で行う必要があることが明らかとなった。

第8章 総括

本章では、第1章から第7章までの内容を総括した。