

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 遠山 岳 史

（副査） 教授 梅垣 哲 士                      教授 小嶋 芳 行

国立研究開発法人物質・材料研究機構外来研究者 西宮 伸 幸

環境問題およびエネルギー問題等を背景として、世界的に水素エネルギーの導入や利活用の促進に向けた取り組みが本格化している。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る。また、水素は長期間および大容量で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。このため、水素の利活用にはその貯蔵方法が重要となる。この貯蔵方法のひとつが材料への水素の貯蔵であり、水素を貯蔵できる材料（水素貯蔵材料）のひとつに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。一方、この水素吸着メカニズムでは、水素吸着は比表面積および温度等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。

本論文の著者は、この金属修飾炭素材料による水素吸着について、幅広い観点から、基礎から応用まで多面的、多角的な研究を行っている。基礎的研究では、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の設計および異なる方法による作製に成功しており、協同効果についての多くの知見も得ている。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、水素分子解離効果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ている。一方、応用的研究では、水素貯蔵用としての炭素材料および金属修飾炭素材料の成果の普遍化の観点から、市販汎用品で水素吸着用として未利用の炭素材料を用いて、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ている。また、幅広い温度域での水素吸着等温線測定より、金属修飾量、水素吸着量および温度の関係を明確化している。さらに、熱力学解析を用いて金属修飾炭素材料の水素吸着プロセス等についても論じている。

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水素吸着プロセス等について述べている。

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提示している。

本論文は全8章により構成されている。

第1章「本研究の目的」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詳細に説明した。

第2章「本研究の背景」では、はじめに水素キャリアとともに、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提示し、とくに水素貯蔵材料についてはその特徴および水素含有量について詳細にまとめた。さらに、炭素材料については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るとともに、金属修飾炭素材料による水素吸着量の増加メカニズムを解説した。最後に、本研究に関連する試料の作製方法について解説した。

第3章「本研究で用いた主な評価および測定方法」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等について述べた。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」では、水素分子解離効果を有するNiと、炭素との複合化促進のためのFeおよびCrの組み合わせ

が水素吸着放出特性におよぼす影響について述べた。本章では高比表面積である繊維状炭素材料に着目し、炭素材料源となるポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile, PAN) と、金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナートを最大で  $112 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  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 FeNiCr 含有 PAN 繊維を炭化させることで、目的物質である FeNiCr 修飾繊維状炭素材料が作製できることを述べた。さらに、金属修飾量および炭化時の水蒸気賦活が水素吸着放出特性におよぼす影響についても検討しており、仕込み金属アセチルアセトナート濃度  $24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、水蒸気賦活ありにて作製した試料において水素吸着量が最大となることを明らかにした。この試料は粒子サイズが小さく、比表面積が大きいことに加えて、最大となるマイクロ細孔容積を有していた。また、すべての FeNiCr 修飾繊維状炭素材料の水素吸着量は、比表面積から求めた水素分子での理論最大水素吸着量を上回ることから、本材料の水素吸着は協同効果の発現によるものであることを明らかにした。

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」では、炭素源にメタノールを用いて、アルコール化学気相蒸着法による Fe, Ni および Cr の微粒子混合物と炭素の複合化および摩砕によるその金属-炭素複合体の露出が、水素吸着放出特性および協同効果におよぼす影響について検討した。摩砕後の試料の水素吸着量は、水素分子での理論最大水素吸着量に対して、水素分子吸着が原子状水素吸着に置換したときの水素吸着量の最大倍率である 3 倍に近い値であることを明らかとし、実用化レベルの材料であることを示した。また、昇温脱離測定より、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を報告した。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 ( $\text{H}_2$ )、重水素分子 ( $\text{D}_2$ ) および重水素化水素 (HD) であり、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」では、カーボンブラックの一種である市販汎用品のケッチェンブラック (Ketjen Black, KB) を用いて、熱処理 (水蒸気賦活および 773–1273 K 処理) により変化させた比表面積および結晶特性と水素吸着特性の関係について述べた。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 ( $I_D/I_G$ ) を求めた。この  $I_D/I_G$  が減少すること、すなわち炭素六員環構造が秩序正しくなることで、単位面積あたりの吸着水素数が増加する傾向にあることを明らかにした。さらに、この関係性を用いた他の水素吸着用炭素材料の水素吸着特性評価の可能性についても述べた。また、高比表面積を有し、かつ結晶構造に乱れない炭素材料の作製やその利用が、高い水素吸着特性を得るために重要であることを明確化した。

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」では、Pd 修飾 KB (Pd 修飾量 : 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。77–273 K での水素吸着等温線測定より、水素吸着は Pd の存在にかかわらず低温度が有利であること、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することを明らかにした。77 K では Pd 0.6 mass%, 98 K では Pd 4.9 mass%, 123 K 以上では Pd 9.3 mass% が水素吸着に効果的であった。一方、Pd 修飾量の増加にともない、水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化の絶対値は小さくなることを報告した。さらに、Pd 修飾量が多い試料では、低水素吸着量領域でのエンタルピー変化の絶対値は水素吸着の進行とともに増加する傾向を示すことを初めて明らかにした。この挙動は、Pd による KB のポテンシャルサイトへの水素吸着の阻害、水素吸着の進行にともなう水素吸着の安定化および水素吸着初期段階における原子状水素吸着等に起因するものと考察した。また、水素貯蔵材料としての金属修飾カーボンブラックの実用化への可能性を示し、金属修飾は目的温度での協同効果を最大化させる条件で行う必要があると指摘した。

第 8 章「総括」では、本論文で得られた種々の試料の水素吸着特性をまとめるとともに、第 1 章から第 7 章までの内容を総括した。

以上、本論文は新規金属 (FeNiCr) 修飾炭素材料および既存材料を活用した試料を用いて、協同効果の発現および水素吸着特性・プロセス等について基礎・応用の両面から体系的に研究を行ったものであり、水素貯蔵材料としての金属修飾炭素材料の利活用の促進に寄与するものであることを示している。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、またはその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力およびその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和5年2月16日