

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

令和4年9月

金子剛大

目次

第1章 本研究の目的	1
第2章 本研究の背景	3
2.1 まえがき	3
2.2 水素エネルギー	3
2.2.1 水素エネルギー導入の背景	3
2.2.2 水素エネルギーキャリア	4
2.3 水素貯蔵	7
2.3.1 システムとしての水素貯蔵	7
2.3.2 水素貯蔵材料	10
2.3.3 水素吸着材料による水素貯蔵	11
2.3.4 金属修飾炭素材料による水素貯蔵	17
2.4 試料の作製方法	19
2.5 むすび	24
第3章 本研究で用いた主な評価および測定方法	25
3.1 形態観察	25
3.2 構造解析	25
3.3 物性評価	25
3.4 組成分析	26
3.5 水素吸着放出特性評価	26
3.6 昇温脱離挙動評価	26
3.7 むすび	27
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	28
4.1 まえがき	28
4.2 試料および実験方法	30
4.3 実験結果および考察	33

4.3.1	水蒸気賦活の影響	33
4.3.2	金属修飾の影響	40
4.3.3	水素吸着放出特性	50
4.3.4	昇温脱離挙動	57
4.4	むすび	58
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		59
5.1	まえがき	59
5.2	試料および実験方法	61
5.3	実験結果および考察	64
5.3.1	材料特性	64
5.3.2	水素吸着放出特性	80
5.3.3	昇温脱離挙動	84
5.4	むすび	89
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		90
6.1	まえがき	90
6.2	試料および実験方法	91
6.3	実験結果および考察	92
6.3.1	熱処理条件の影響	92
6.3.2	水素吸着放出特性	107
6.3.3	水素吸着量と比表面積・結晶特性の関係	110
6.4	むすび	115
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		116
7.1	まえがき	116
7.2	試料および実験方法	117
7.3	実験結果および考察	119
7.3.1	材料特性	119

7.3.2	水素吸着特性	125
7.3.3	水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化	132
7.4	むすび	139
第8章 総括		140
文献		146
著者論文リスト(A)		146
参考文献(B)		147
謝辞		158

第1章 本研究の目的

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。とくに、グリーン水素と呼ばれる、再生可能エネルギーにより発電した電力を用いて、二酸化炭素を排出せずに水電解により製造される水素が注目されている。また、水素は長期間および大容量での貯蔵、さらには長距離の輸送が可能という特徴を有している。

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、水素の貯蔵方法が重要となる。その貯蔵方法としては高圧化、液化および材料への水素貯蔵がある。水素を貯蔵できる材料（水素貯蔵材料）は水素吸蔵合金、有機ハイドライド、無機ハイドライドおよび水素吸着材料等に分類される。この水素吸着材料の候補のひとつとして、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。一方、この水素貯蔵メカニズムでは、水素吸着量は比表面積および温度等に大きく影響される。このため、高比表面積を有する炭素材料として、カーボンナノチューブや活性炭等が期待されている。また、炭素材料の水素吸着量のさらなる増加を目的として、金属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、炭素材料表面に移動、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、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、本論文では幅広い観点から、基礎から応用までの多面的、多角的な研究を行った。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 Pt 等の貴金属の代替となる金属種の新たな組み合わせによる水素貯蔵用新規金属修飾炭素材料を設計し、異なる方法を用いた作製を試みた。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のみではなく、金属の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た。さらに、作製したそれぞれの新規金属修飾炭素材料につい

て、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を、種々の手法を用いて明らかにすることとした。

一方、応用的研究では、はじめに水素貯蔵用途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、かつ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について検討することとした。また、その炭素材料に異なる量の金属を修飾し、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の明確化を図った。最後に、熱力学解析を用いて、金属修飾炭素材料の水素吸着特性をあらためて評価するとともに、水素吸着プロセス等について考察した。

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、金属修飾時の水素吸着放出特性、とくに水素吸着における協同効果について検討した。さらに、水素吸着プロセスについても論じた。これらの成果をもとに、水素貯蔵材料としての金属修飾炭素材料の実用面での可能性についても提示した。

第2章 本研究の背景

2.1 まえがき

本章では、はじめに水素エネルギーの重要性とともに、エネルギーキャリアとしての水素の特徴について述べる。また、水素の利活用に必要な不可欠である種々の水素貯蔵法について整理し、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をまとめた。さらに、その水素貯蔵材料の候補のひとつである炭素材料について、比表面積と水素吸着量の関係性およびその水素吸着構造を述べた。金属修飾による水素吸着量の増加メカニズム等についても解説し、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。

2.2 水素エネルギー

2.2.1 水素エネルギー導入の背景

世界全体でのエネルギー消費量は、急速な人口増加および経済活動の拡大により増加し続けている。そのエネルギー消費量は石油換算で37億トン(1965年)から139億トン(2019年)まで増加した[1]。また、エネルギー源の80%以上は石油、石炭および天然ガス等の化石燃料が占めている[2-4]。さらに、この化石燃料の継続的な消費は、温室効果ガスの排出による地球温暖化等の重大な環境気候問題を引き起こしている[2, 3, 5-10]。実際、人為的な温室効果ガスの総排出量は2010年-2019年の間で増加し続けており、この期間の年間平均排出量は過去のどの10年間よりも高くなっていた[11]。二酸化炭素は温室効果ガスの中で最も濃度が高く、2020年の世界平均濃度は 413.2 ± 0.2 ppmと、最高値を更新した[12]。この状況を打開するためには、二酸化炭素排出量の抑制や脱炭素の促進、すなわちカーボンフリーエネルギー源の導入が必要である。この役割として水素に期待が寄せられている。水素は燃焼および反応時に二酸化炭素を排出せず、水のみが生成するという特徴を有する。ここに、従来の化石エネルギーからクリーンなエネルギーへの転換としての水素エネルギー導入の意義がある。

また、化石エネルギーからの転換として、太陽エネルギーや風力エネルギーをはじめとする再生可能エネルギーの導入も進められている。ここでも、水素がシームレスなエネルギー転換や、効率的なエネルギー貯蔵、輸送および供給等に寄与する。これは、水素と電力は、水電解と燃料電池を介して相互に変換すること

が可能である[13]ためである。再生可能エネルギーには地域偏在および時間変動があるため、安定的な電力出力および供給は困難である。そこで、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解により水素を製造することで、必要時に燃料電池等により再度電力を取り出すことが可能となる。これは、水素の長期的かつ大規模な貯蔵、さらに種々の方法での輸送も可能であるためである。

水素は、脱炭素化の実現に加えて、エネルギーの安定供給の役割としても、長年にわたり期待が寄せられてきた。ここで、日本における水素エネルギーに関するプロジェクト等について述べると、はじめに、1973年の第四次中東戦争を機に始まった第一次オイルショックと時をほぼ同じくして、1974年に当時の通商産業省工業技術院で実施された「新エネルギー技術研究開発計画（サンシャイン計画）」が挙げられる[14]。ここでは石油代替エネルギーのひとつとして、製造、輸送・貯蔵、利用および安全・環境対策を含めた水素エネルギーが位置づけられている[15]。また、2017年に再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議が発表した水素基本戦略では、水素はエネルギーキャリアに必要な特性（貯蔵性、可搬性および柔軟性）を有しており、さらに水素関連技術を用いることで海外の豊富な再生可能エネルギー資源および未利用エネルギー資源等の活用も可能となることから、エネルギー安全保障および温暖化対策の切り札になりうるとしている[16]。資源の乏しい日本においては、このエネルギー安全保障（エネルギーセキュリティ）の観点からも水素エネルギーの必要性がさらに高まっている。

2.2.2 水素エネルギーキャリア

水素は、式 2-1 に示すように酸素との反応により水とともに熱を生成する[17]。



また、水素は最も軽い元素であるため、燃料の中で最も高いエネルギー重量比を示す[17]。表 2-1 に、種々の燃料のエネルギー量[10]を示す。水素は他の燃料よりも 2 倍から 3 倍以上のエネルギー量を有している[3-5]。一例として、高位発熱量で比較した場合、水素およびガソリンのエネルギー量はそれぞれ約 $142 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ および $46\text{--}47 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、水素はガソリンの約 3.0–3.1 倍のエネルギー量となる[3, 5]。

表 2-1 種々の燃料のエネルギー量 ([10]表 1 を引用)

燃料	エネルギー量 MJ・kg ⁻¹
水素	120
液化天然ガス	54.4
プロパン	49.6
航空機用ガソリン	46.8
自動車用ガソリン	46.4
自動車用ディーゼル	45.6
エタノール	29.6
メタノール	19.7
コークス	27
木材 (乾燥)	16.2
バガス	9.6

ここまでで述べたように、水素は環境負荷および重量あたりのエネルギー密度等の観点から、現代社会が直面している様々な問題の解決策となる可能性が十分にある。一方、水素は常温では気体であるために、体積あたりのエネルギー密度は小さい。さらに、水素は大気中の濃度が 1 ppm 以下ときわめて少なく、天然では水や炭化水素として存在している[18]。このため、水素の利活用には、水素の貯蔵方法が重要となる。

また、水素は一次エネルギーを用いて製造される二次エネルギーに分類され、とくにその二次エネルギーの中でも様々な一次エネルギーから比較的容易なプロセスにより製造することが可能である[18]。したがって、実際には水素の製造から貯蔵・輸送、さらに有効活用までを全体的に捉えることも必要であり、この一連の流れは水素エネルギーシステムとも呼ばれている。

水素エネルギーシステムとして、様々なモデルが提唱されている。そのひとつとして、図 2-1 にアメリカ合衆国エネルギー省 (The Department of Energy, DOE) が公表している H2@Scale[19]を示す。この H2@Scale は、関係者が一体となり、複数のエネルギー分野における収益機会を増やすため、エネルギーキャリアとしての水素の安価な製造、輸送、貯蔵および利用を促進させる構想・取り組み[19]と説明されている。一方、日本においても水素基本戦略にて、水素社会は水素を日常の生活や産業活動で利活用する社会[20]と記されている。すなわち、経済および産業振興の観点からも、水素エネルギーの導入が進められている。

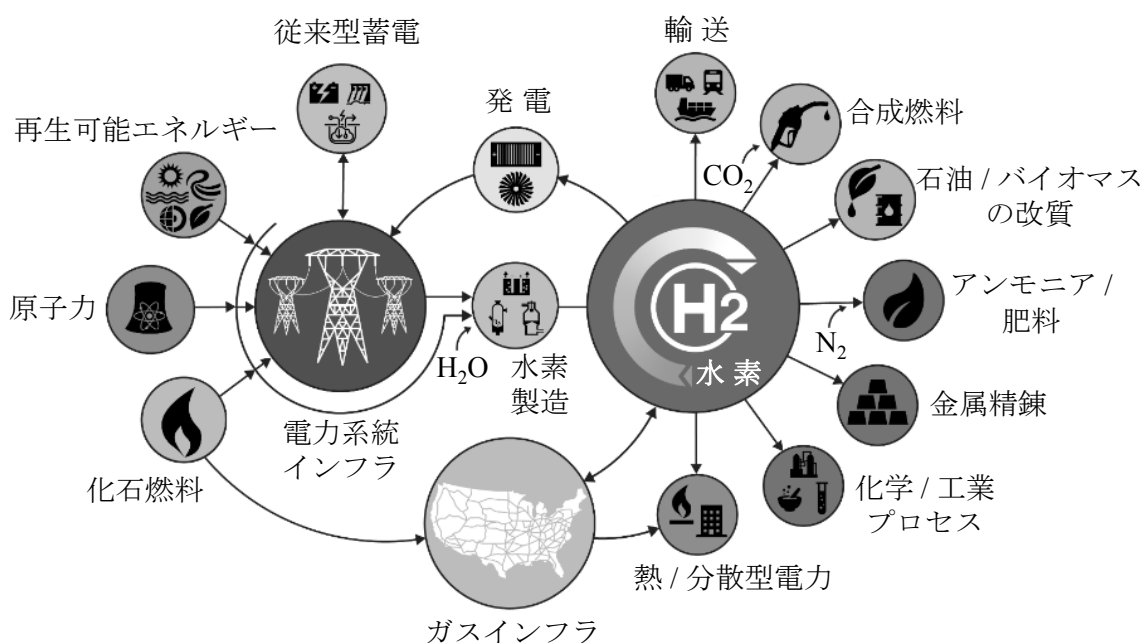


図 2-1 H2@Scale 構想図 ([19]図 ES. 1 を編集)

2.3 水素貯蔵

2.3.1 システムとしての水素貯蔵

水素貯蔵材料は、ある決まった水素含有量を有する。しかし、水素貯蔵システムとして使用する場合には、取扱水素量、容器材質および安全係数等により、水素密度は変化する[21]。ここで、図 2-2 に水素を 5.6 kg 貯蔵するシステムにおける水素質量密度と容積密度の関係[22]を示す。このシステムにおける水素密度とは、容器および熱管理システム等も考慮した水素密度のことである。現段階における高い水素質量密度および容積密度の両立は、水素貯蔵材料としてはアンモニアボランを、それ以外ではクライオ圧縮水素 (CcH₂) を使用するシステムになるものとみられる。なお、図 2-2 中の●および▲記号は、水素タンク貯蔵性能等の情報[23-25]を基に算出した燃料電池自動車 (MIRAI, トヨタ自動車 (株)) の水素密度である。また、◎記号は水素密度の究極目標値であり、水素質量密度は 7.5 mass% [22] から 6.5 mass% [26-30] に変更されている。したがって、この 6.5 mass% が現在最も意味のある水素質量密度の目標値である。一方、水素容積密度は 50 kg・m⁻³ [29] となっている。表 2-2 は、この究極目標値も含めて DOE が 2017 年に設定、更新したそれぞれの時期における水素密度の目標値をまとめたものである。

表 2-2 システムとしての水素密度の目標値
([29]表 1 の一部を抜粋, 編集)

目標達成時期	水素質量密度 mass%	水素容積密度 kg・m ⁻³
2020	4.5	30
2025	5.5	40
究極	6.5	50

図 2-2 において、原点と水素密度の究極目標値をむすぶ直線を引くと、あらためてアンモニアボランおよびクライオ圧縮水素を使用するシステムが高い水素密度を有し、かつその直線近傍に位置することが確認できる。さらに、それらに

続く水素貯蔵システムとしては、その直線上にも位置するカーボンおよび金属有機構造体（Metal-Organic Framework, MOF）の水素吸着材料を用いたシステムが挙げられる。すなわち、これらの水素吸着材料を実用的な水素貯蔵材料として使用するためには、水素密度の増加が重要となる。

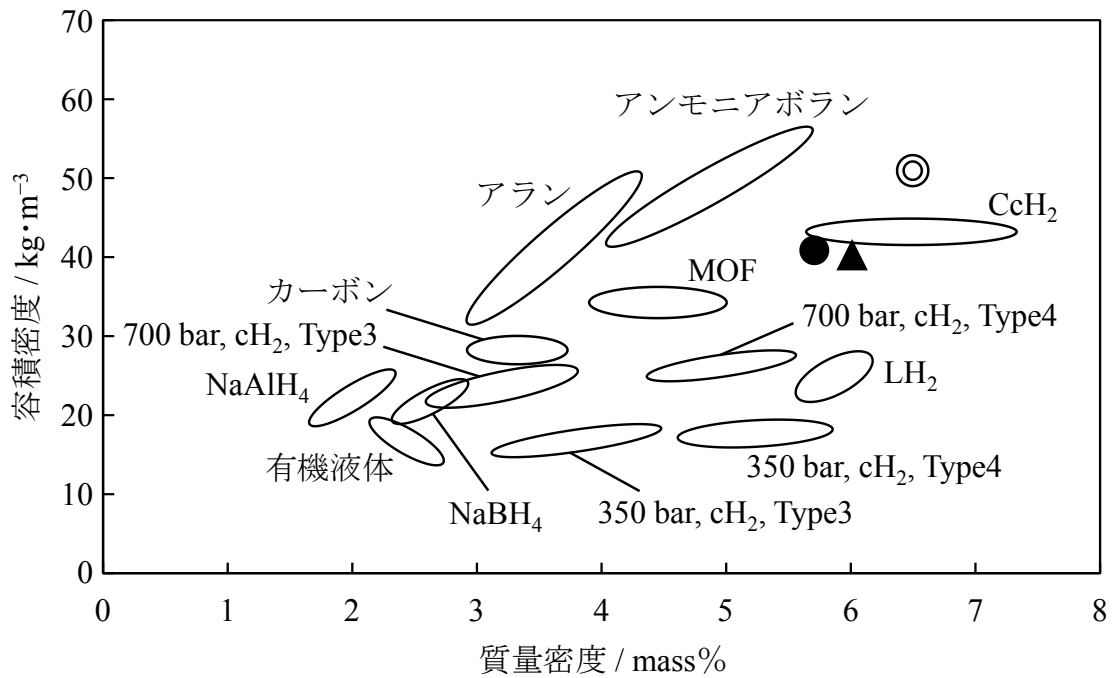


図 2-2 水素を 5.6 kg 貯蔵するシステムにおける水素質量密度と容積密度の関係 ([22]p. 6 の左図を編集)

燃料電池自動車 MIRAI / ● : 第一世代, ▲ : 第二世代

([23-25]を基に算出および追記)

◎ : DOE が設定した水素密度の究極目標値

([29]表 1 から抜粋および追記)

略語, 用語説明

LH₂ : Liquefied Hydrogen (液化水素)

cH₂ : Compressed Hydrogen (圧縮水素)

CcH₂ : Cryo-compressed Hydrogen (クライオ圧縮水素)

Type3 : アルミライナーの炭素繊維フルラップ容器

Type4 : プラスチックライナーの炭素繊維フルラップ容器

図 2-2 のシステムにおける水素密度に関連して、ゼネラルモーターズ・ジャパン（株）が公表している、航続 500 km に必要な動力源別のエネルギー貯蔵重量および体積[31]を表 2-3 に示す。電動動力源別では、水素燃料電池はリチウムイオンバッテリーよりも、システムおよび燃料の両基準において、エネルギー貯蔵重量および体積のどちらとも有利となる。水素供給源としては、70 MPa の圧縮水素が採用されている。

表 2-3 種々の動力源による航続 500 km に必要なエネルギー貯蔵重量および体積（[31]図 2 を基に作成）

動力源	エネルギー貯蔵重量 kg		エネルギー貯蔵体積 L	
	システム	燃料	システム	燃料
	内燃機関	43	33	46
水素燃料電池 ^{a)}	125	6	260	170
リチウムイオンバッテリー ^{b)}	830	540	670	360

^{a)} 70 MPa, 6 kgH₂, 200 kWh

^{b)} 100 kWh

一方、BMW グループは 35 MPa でのクライオ圧縮水素方式を用いることにより、70 MPa での圧縮水素方式よりも水素容量が 50% 増加することを発表している[32]。実際、そのクライオ圧縮水素方式を採用した燃料電池自動車も公開されている。すなわち、クライオ圧縮水素方式への炭素材料による水素吸着方式の組み込みなど、新規水素貯蔵方式やシステムとしての炭素材料の活用の可能性もあるものと考えている。

2.3.2 水素貯蔵材料

水素の貯蔵方法としては、高圧化、液化および水素貯蔵材料を用いる方法がある[2-4, 6, 7, 33-40]. さらに、水素貯蔵材料は水素吸蔵合金、有機ハイドライド、無機ハイドライドおよび水素吸着材料等に分類される. 表 2-4 に、圧縮水素および液化水素も含めた主な水素貯蔵材料の水素含有量[2, 3, 41-43]を示す.

表 2-4 種々の水素貯蔵材料の水素含有量

水素貯蔵材料	水素含有量 mass%	出典
圧縮水素	100	[41]
液化水素	100	[41]
液化NH ₃	17.8	[41]
MgH ₂	7.6	[42]
Mg ₂ NiH ₄	3.6	[43]
CaH ₂	4.8	[42]
NaAlH ₄	7.3	[2]
NaBH ₄	10.7	[2]
AlH ₃	10.1	[42]
LiH	12.6	[2]
LiAlH ₄	10.6	[42]
LiBH ₄	18.4	[2]
TiH ₂	4.0	[42]
TiFeH _{1.93}	1.8	[42]
TiV ₂ H ₄	2.6	[3]
ZrV ₂ H _{5.5}	3.0	[3]
LaNi ₅ H _{6.7}	1.5	[42]
VH ₂	2.1	[42]
NH ₃ BH ₃	19.6	[42]

ここで、水素吸着材料以外の水素貯蔵材料の一部について、その特徴、利点および欠点等について簡潔にまとめる。まず、Mg は実用的な水素化物の中で最も多くの水素を吸蔵する[44]。一方、水素との反応速度は遅く、水素の吸蔵および放出に約 573 K の高温が必要となる[43]。そこで、それらの問題点の改善を目的として、Mg-Ni および Mg-Cu 等の Mg 系合金が開発され、さらにそれらの二元系を基礎とした三元系や四元系合金についても検討されている[43]。

また、水素吸蔵合金はおおよそ数 mass% 程度の水素貯蔵量を有しており、体積貯蔵密度は大きいですが、その重量の大きさから重量貯蔵密度は小さい[45]。そこで、燃料電池自動車用に向けて、重量貯蔵密度が大きい高压タンクと組み合わせた水素貯蔵容器の検討が行われている[45]が、図 2-2 で示したシステムとしての水素密度の比較からは除外されている。一方、水素吸蔵合金は定置型の水素貯蔵システムおよび小規模な水素貯蔵等に適している[46]。

無機ヒドライドでは、アンモニアボラン (NH_3BH_3) が 19.6 mass% の大きな水素含有量を有している。しかし、図 2-2 で示したように、システムとしての水素密度は 5 mass% 前後となり、少なくとも DOE の目標値である 6.5 mass% には到達しない。アラン (AlH_3) など他の無機ヒドライドも比較的大きな水素含有量を有しているが、同様にシステムとしての水素密度は小さくなる。一方、アンモニアボランを含むこれらの材料は、システムとしての水素密度の値自体には差異があるが、質量密度および容積密度が比較的両立していることが利点となりうる。また、問題となっている水素化・脱水素化（水素放出）速度および反応温度[47]等に関する研究も多く行われている。

2.3.3 水素吸着材料による水素貯蔵

a はじめに

水素吸着材料としては、MOF や、カーボンナノチューブ等をはじめとする炭素材料などが挙げられる。これらの材料は表面積の大きさや、細孔数の多さ（細孔容積の大きさ）等が特徴であり、高比表面積材料や多孔質材料とも呼ばれている。これらの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。さらに、この物理吸着による水素貯蔵は、貯蔵サイクル運転における安定性が高压化および液化、さらには他の水素貯蔵材料である金属水素化物よりも高いという特徴を有している[30]。

b 金属有機構造体 (MOF) による水素貯蔵

MOFは無機金属クラスターと有機リンカーが自己集合して合成されている結晶性物質である[48]. このMOFは高比表面積および高气孔率に加えて, 多数の活性金属サイトを有している[49]. これらの特性を活かして, MOFの水素吸着に関する数多くの研究がなされている. 一方, MOFは質量あたりの水素吸着量に比べて, 体積あたりの水素吸着量の増加が難しい, すなわち貯蔵容器に仕込んだ際には, その容器の空間を埋めるだけとなる問題がある[50].

c 炭素材料による水素貯蔵

炭素材料をはじめとする水素吸着材料は, 表 2-4 で示した水素貯蔵材料の水素含有量の比較からは除外されている. それは, 水素貯蔵メカニズムである水素吸着が比表面積および水素貯蔵条件(水素圧力や温度)等の影響を受けるためである. 一方, 物理吸着による水素貯蔵のため, 水素の吸着・放出が速く, 可逆的であることが利点となる[3, 6, 33, 35, 39, 51-54]. 材料面においても, 軽量で耐久性が高いことが有利である.

水素貯蔵材料として研究されている炭素材料の形態や構造は多様である. その炭素材料としては, カーボンナノチューブ[27, 36, 55], カーボンナノファイバーまたはカーボンファイバー[26, 28, 56-58], 市販活性炭[39, 51, 59, 60], グラフェン系材料(グラフェン, グラフェンシートおよび酸化グラフェン)[51, 54]および有機物の炭化等により作製される, その他の炭素材料[7, 35, 52, 53, 61, 62]等が挙げられる. そこで, 本節では上記で例示した炭素材料の中から, 試料の比表面積に加えて, 水素圧力および77 Kにおける水素吸着量が明示されているデータを抜粋し, 水素圧力領域別にまとめた. 図 2-3 (A) および図 2-3 (B) に, 比表面積と低水素圧力および高水素圧力それぞれの圧力領域での77 Kにおける水素吸着量の関係を示す.

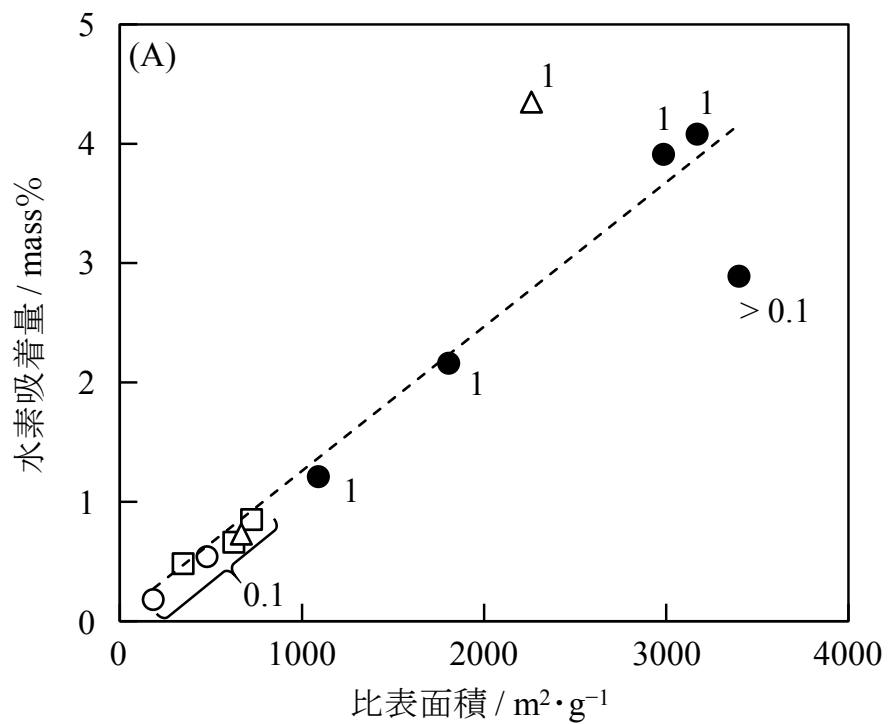


図 2-3 (A) 種々の炭素材料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係 (低水素圧力領域)

○ : 多層カーボンナノチューブ

△ : カーボンナノファイバーまたはカーボンファイバー

□ : グラフェン系材料, ● : その他の炭素材料

図中の数値 / 水素圧力 (MPa)

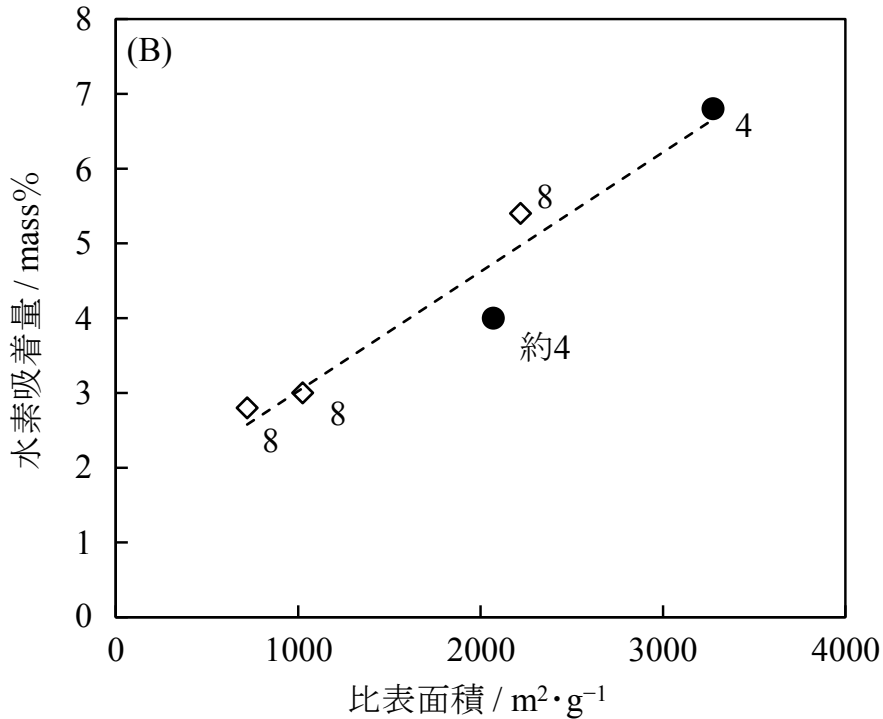


図 2-3 (B) 種々の炭素材料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係 (高水素圧力領域)
 ◇ : 市販活性炭, ● : その他の炭素材料
 図中の数値 / 水素圧力 (MPa)

なお, 図 2-3 (A) および図 2-3 (B) 中に記載した直線は, 近似直線である. 近似直線式は, それぞれ下記の式 2-2 および式 2-3 に示すとおりであり, 傾きはほぼ同じであった. また, 図 2-3 (A) および図 2-3 (B) より, 炭素材料の種類に関係なく, 比表面積と 77 K における水素吸着量はおおよそ比例関係にあることが示された.

近似直線式

図 2-3 (A) $Y = 0.0012X + 0.048$ (式 2-2)

図 2-3 (B) $Y = 0.0016X + 1.427$ (式 2-3)

炭素材料は資源の豊富さおよび毒性の小ささ[63]という実用化において重要な特徴も有している. ここまで述べたように, 様々な面における特徴および利点を有していることから, 水素貯蔵用途としての期待が寄せられている.

つぎに、水素分子での最大水素吸着量について述べる。まず、グラファイト表面上に水素分子が吸着した際の規則的な構造についての報告がされている[64]。その構造は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 水素分子吸着構造である。この構造は図 2-4 で示したように、水素分子が炭素六員環の真上に規則的に存在する構造である[65]。

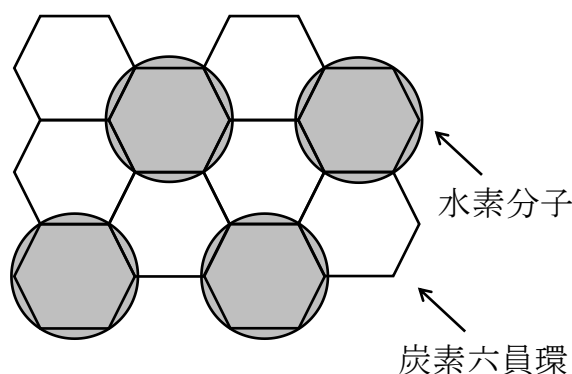


図 2-4 グラファイト表面上への $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 水素分子吸着構造 模式図
([65]図 4.16 を基に作成)

図 2-4 で示した、グラファイト表面上に規則的に水素が二次元凝縮した際の水素密度（水素吸着量）を算出する。ここでは、比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の材料 1 g に水素分子が吸着する場合について考える。炭素六員環の面積および水素 1 分子の占有面積はそれぞれ 0.0525 nm^2 および 0.1575 nm^2 である[65]。したがって、この材料表面には 6.35×10^{21} 個の水素分子が吸着することになり、水素吸着量は 2.08 mass\% と求められる。

さらに、Freimuth ら[64]は中性子線回折より、水素分子吸着ではストリップドドメインフェーズ (Stripped domain phase) と呼ばれるいくつかのパターンの二次元凝縮構造をとること、さらに、一例として水素の面密度が図 2-5 に示すように、 1.126 倍になることも報告している。すなわち、比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの究極的な水素分子での最大水素吸着量は、 2.08 mass\% の 1.126 倍である 2.34 mass\% と求められる。この比表面積と水素分子での最大水素吸着量の関係が、本論文での最大水素吸着量の議論の際に根拠となるものである。

一方、Züttel ら[66]は、カーボンナノチューブ表面の水素の単層吸着モデルにおける最大水素吸着量を $2.28 \times 10^{-3} \text{ mass\% S}$ ($S [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$) と算出している。こ

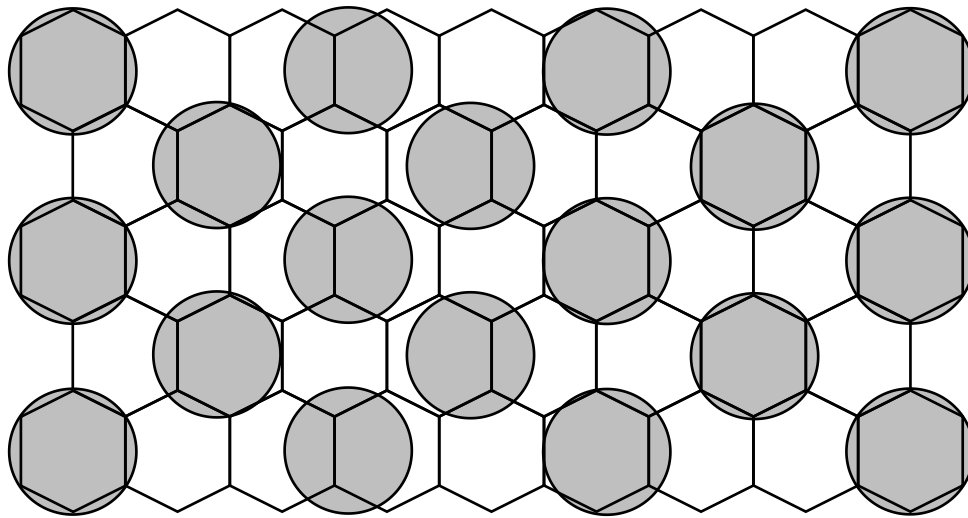


図 2-5 水素分子吸着の凝縮構造（凝縮倍率：1.126） 模式図
 ([64]Fig. 4 を基に作成)

の値は上記で述べた，比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたり水素吸着量 2.34 mass% の関係と近い値である．すなわち，炭素材料を活用した水素貯蔵では，比表面積の増大が重要であるといえる．一方，水素吸着量は比表面積に依存すると換言することもできる．したがって，その比表面積以外の材料特性の向上も水素吸着量の増加に有効であると考えている．

さらに，この比表面積と水素吸着量の関係について，シャヒーンのルール (Chahine's rule) という法則も知られている[67, 68]．この法則によると，材質には関係なく，MOF 等も含む様々な多孔質材料にあてはまり，比表面積 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたり 77 K では 1 mass% の水素吸着量となる[67, 68]．すなわち，一般則としても，比表面積と水素吸着量の比例関係が明らかとなっている．

他の炭素材料についても例示すると，西原ら[69]による，ゼオライトを鋳型とした炭素（ゼオライト鋳型炭素）が挙げられる．このゼオライト鋳型炭素は，活性炭よりも高い多孔質特性を有し，さらに適切な細孔径の制御が容易であると特徴づけている．また，303 K および水素圧力 34 MPa の水素吸着測定において，比表面積 $3690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ のゼオライト鋳型炭素は 2.2 mass% と，室温にもかかわらず高い水素吸着量を示したと報告している．

種々の形態および構造を有する炭素材料が作製され，その水素吸着特性についても多くの報告がなされている．

2.3.4 金属修飾炭素材料による水素貯蔵

水素吸着量の増加のために、炭素材料の作製法および構造制御等に関する様々な研究が行われている。しかし、2.3.1 節に示したようなシステムにおいて、炭素材料を活用するためには、水素貯蔵量のさらなる増加が必要となる。その増加のための方法のひとつとして、金属修飾が挙げられる。この金属と炭素材料による水素吸着量の増加メカニズムは以下に示すプロセスのとおりであり、協同効果とも呼ばれている。また、図 2-6 に金属と炭素材料の協同効果による原子状水素吸着の模式図を示す。

- (1) 金属による水素分子の解離。
- (2) 原子状水素の炭素材料（受容体）表面への拡散。
- (3) 炭素材料の受容サイトにおける原子状水素の吸着，取り込み。

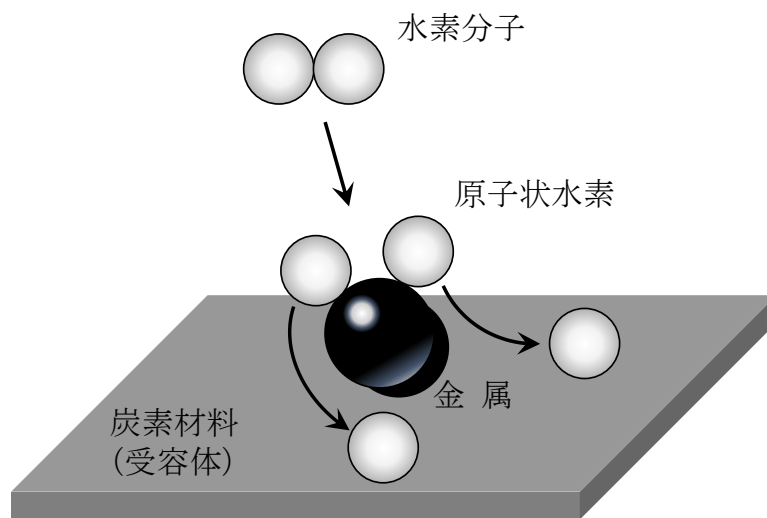


図 2-6 金属と炭素材料の協同効果による原子状水素吸着 模式図

原子状水素の拡散（流出）現象から、スピルオーバー現象やスピルオーバー効果とも呼ばれており、水素吸着量の増加に有効であると報告されている[38, 53, 70]。また、金属種としては Pt および Pd 等の貴金属が主に用いられており[38, 53, 70]、Pt/Pd[38]などの共存系についても報告されている。

水素分子吸着が原子状水素吸着に置き換わった際のグラファイト表面上への水素吸着構造図は、図 2-7 のように表される。原子状水素は、ポテンシャルのくぼみとも表現されている受容サイトに落ち着くことにより貯蔵される。水素分子吸着では、炭素六員環 1 つに水素分子 1 つが吸着するため、組成は C_6H_2 と表される。一方、原子状水素吸着では C_6H_6 と表される[71]。したがって、原子状水素吸着により、水素吸着量は最大で 3 倍に増加すると求められる。金属修飾炭素材料の水素吸着量は、炭素材料および金属それぞれが単体時に貯蔵する、またはその貯蔵を仮定した時の各水素量の合計値を上回ることが期待される。

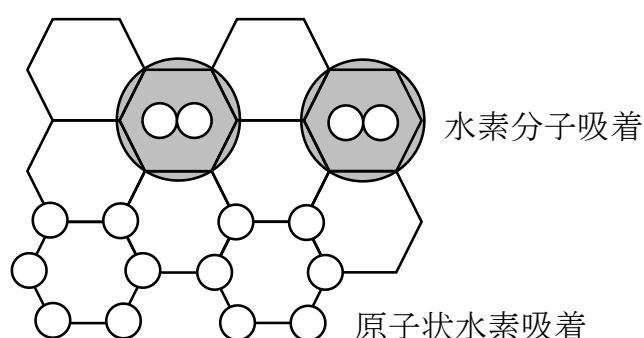


図 2-7 グラファイト表面上への原子状水素による水素吸着 模式図

本節では、炭素材料への金属修飾について述べたが、金属には高価かつ資源量の少ない貴金属が用いられている。さらに、金属修飾炭素材料における原子状水素の吸着およびその吸着プロセスについて、様々な議論がなされている。

そこで、本研究では水素吸着量の増加という目的とともに、上記の問題の解決策のひとつにもなりうる新たなアプローチ、すなわち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（金属-炭素複合サイト）の形成を考えた。一例として、図 2-8 に示すような金属と炭素から構成される四面体構造等が形成された場合には、金属または炭素が存在する頂点および構造体面への水素吸着に加えて、構造体内部への水素の取り込み等も期待される。

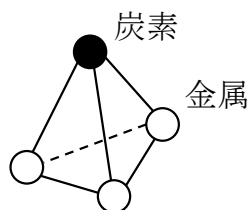


図 2-8 金属と炭素による四面体構造 模式図

2.4 試料の作製方法

a はじめに

炭素は異なる混成軌道を取り，同素体として sp^1 結合のカルビン， sp^2 結合のグラファイトおよび sp^3 結合のダイヤモンドがある[63, 72-75]. また，用途に応じて種々の炭素材料が作製されており，表 2-5 に示すように，炭素化相別に分類することも可能である[73, 75].

表 2-5 炭素化相別の主な炭素材料およびその相別の特徴
([73]表 1 および[75]表 1 を基に作成)

炭素化相	炭素材料	相別の特徴
気相	カーボンブラック	・もつとも著しい構造転換 (気相→固相) (気相→液相→固相)
	熱分解炭素	
	気相成長系炭素繊維	
	高配向性黒鉛	
	カーボン薄膜	
液相	グラファイト (黒鉛)	・大きい構造転換
	コークス	
	等方性炭素	
	炭素繊維	
固相	活性炭	・反応の自由度は少ない ・出発物質の性質が，生成炭素の 形状や構造に最も強く影響する
	ガラス状炭素	
	炭素繊維	

さらに，特徴的な構造，物性および機能等を有するナノカーボン材料が発見，また作製されている．代表的なナノカーボン材料として，カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT)，カーボンナノコイルおよびグラフェン等が挙げられる[72, 74, 76]. これらのナノカーボン材料の作製方法も多様化している．この作製方法を供給炭素種別に分類すると，原子・分子状炭素および炭化水素の 2 種類となる[72]. 種々の炭素材料の作製方法の中から，本研究に関連する作製方法をつぎに解説する．

b 炭素繊維の作製方法

炭素繊維は、原料によりポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile, PAN) 系炭素繊維およびピッチ系炭素繊維に大別される[77]. 炭素繊維は軽く、強いという特徴に加えて、表 2-6 にまとめた多様な優れた特性を有しており、さらに、PAN 系炭素繊維はピッチ系炭素繊維と比べた際にも様々な利点がある[77, 78].

表 2-6 PAN 系およびピッチ系炭素繊維の特徴
([77]および[78]より作成)

共通する特徴	耐疲労性
	耐薬品性・耐食性
	耐熱性
	電気伝導性
	X線透過性
	低熱膨張率
	高振動減衰性
	摩擦特性
	PAN系の特徴
高強度	
マトリックス樹脂との相性が良い	
強度と弾性率のバランスが良い	

ここで、炭素繊維の前駆体である PAN 繊維の作製方法について解説する。炭素は融点が 3923 K であり、融解物の形成が難しいために、炭素繊維は有機ポリマー繊維の形状を活かした加熱・炭化により作製されている[79]. また、紡糸法には熔融紡糸、乾式紡糸および湿式紡糸があるが、実際には PAN 系では工業的に最も優れている湿式紡糸が採用されている[78].

さらに、前述以外の作製方法として、研究、開発および工業化が進んでいる電界紡糸法とも呼ばれる、エレクトロスピンニング (Electrospinning, ES) 法がある。このES法は汎用性、簡便さおよび費用対効果等の観点から、一次元ナノ構造体、金属およびセラミック繊維の作製法としても着目されている[40, 80]。本研究では、一般的である金属前駆体を用いた炭素材料表面への金属修飾とは異なる手法、すなわち繊維化前の高分子溶液への金属前駆体の溶解による金属と炭素の複合化の観点からも、このES法を採用した[A2]。

図 2-9 に ES 法による高分子繊維作製の模式図を示す。高分子溶液を仕込んだ容器のノズルに電圧を印加するにより溶液が帯電する。このノズル先端の液滴における電荷の反発力が表面張力を超えた時に溶液が噴射される。さらに、噴射された溶液は、溶媒の揮発をとめないながら引き伸ばされることにより繊維化される[40, 80-82]。この繊維化時には、静電反発力による繊維径のナノサイズ化も起きている[82]。

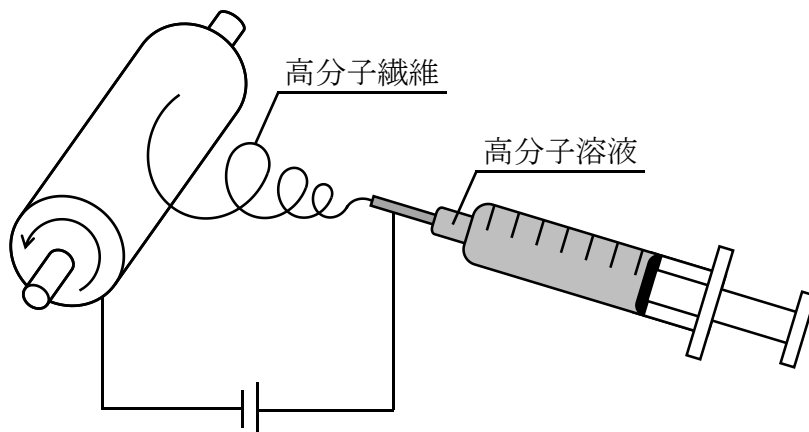


図 2-9 ES 法による高分子繊維作製 模式図

最終的に、作製した PAN 繊維を加熱・炭化することにより、炭素繊維が得られる。

c カーボンナノチューブ (CNT) の作製方法

CNT の作製方法として、アーク放電法、レーザーアブレーション法および化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法等が挙げられる[72, 74, 76, 83]. この 3 種類の作製方法の中で、前者 2 つの方法では原子・分子状炭素が供給されるのに対して、CVD 法では炭化水素やアルコールが用いられている[72]. 炭素源ガスとしては一般的にメタンが用いられており、CNT の生成温度は 1173–1273 K となっている[83]. 一方、アルコールを用いた CVD 法ではより低温での作製が可能である[84]. さらに、本研究で用いた実際のアルコール CVD 法では、反応場であるチャンバー内の圧力および温度の制御が容易であり、事前にアルコールを仕込むことが可能である[A1].

このアルコール CVD 法では金属の役割が重要であり、金属種としては炭素の固溶が可能である Fe 等が用いられている[72]. その CNT 作製プロセスは以下のとおりであり、図 2-10 にはその模式図を示す.

- (1) 触媒金属表面でのアルコールガスの分解.
- (2) 生成炭素原子の触媒金属内部への固溶.
- (3) 過飽和状態となった炭素原子の析出 (炭素材料の生成).



図 2-10 CNT 作製プロセス 模式図

d ケッチェンブラックの作製方法

本研究では、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、市販汎用炭素材料であるカーボンブラック（Carbon Black, CB）、とくにその中でもケッチェンブラック（Ketjen Black, KB）に着目している。はじめに、CBについて述べる。CBは炭素網面が円心球状（球殻状）に積層したものである[73, 75]。このCBの作製方法は表 2-7 に示すとおりであり、化学プロセスおよび原材料別に分類されている[85]。

表 2-7 CB の作製方法 ([85]表 1 を基に作成)

化学プロセス	原材料	製造法
不完全燃焼	石油・液状コールタール 由来炭化水素	{ オイルファーネスプロセス ランプブラックプロセス
	天然ガス	
熱分解	アセチレン	アセチレンブラックプロセス
	天然ガス	サーマルプロセス
	ガス由来炭化水素	プラズマプロセス

一方、KBはCBを前駆体として、ガス分離、造粒および乾燥により作製されている[86]。さらに、賦活処理が施されている場合もある[85]。このような種々の処理により、KBは一般的なCBよりも大きい比表面積等を有する。このため、KBは炭素材料の中でもより水素吸着材料に適するものと考えている。

2.5 むすび

本章では、はじめに水素エネルギー導入の意義について論じた。つぎに、エネルギーキャリアとしての水素の特徴についてまとめるとともに、水素の有効利用のための水素エネルギーシステムについて解説した。また、水素貯蔵に関して、単なる水素貯蔵量ではなく、貯蔵システムとして考える必要もあることを、燃料電池自動車用のシステムを例にして述べた。本題となる水素貯蔵材料では、種々の材料の水素含有量を示すとともに、炭素材料の比表面積と水素吸着量の関係性および水素吸着構造について述べた。さらに、金属修飾炭素材料における原子状水素の吸着メカニズム等についても解説した。最後に、本研究に関連する炭素材料の作製方法について述べた。

第3章 本研究で用いた主な評価および測定方法

3.1 形態観察

試料の形状は、(株)トプコン製走査型電子顕微鏡 SM-300 により観察した。加速電圧は 10 kV とした。試料の蒸着は、アルミニウムの試料台上に試料を分散させ、金ターゲットによるスパッタリングにより行った。スパッタリング時の電流は 5 mA とした。

また、試料の構造や、試料中の金属粒子の形状、サイズおよび分散状態等を第 5 章では (株)日立製作所製透過型電子顕微鏡 FE2000 により、その他の章では日本電子(株)製透過型電子顕微鏡 JEM-2000 により評価した。どちらも加速電圧は 200 kV とした。試料は、透過型電子顕微鏡用銅グリッド上に試料を分散させて観察した。

3.2 構造解析

試料の結晶相は、(株)リガク製粉末 X 線回折装置 MultiFlex を用いて同定した。Cu をターゲットとし、 $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) にて測定した。測定条件は電圧 40 kV, 電流 20 mA, 発散スリット 1° , 散乱スリット 1° およびスキンスピード $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ とした。サンプリング幅は第 5 章では 0.02° , その他の章では 0.1° とした。

炭素材料の結晶構造特性は、第 5 章ではレニショー(株)製顕微ラマン分光装置 Renishaw System-1000 にて評価した。測定条件は励起波長 514.5 nm, 出力 10 mW および積算回数 5 回とした。その他の章では、日本分光(株)製 NRS-4100 顕微ラマン分光装置にて評価した。測定条件は励起波長 532.3 nm, レーザー強度 0.7 mW および積算回数 2 回とした。

試料の構造および官能基は、(株)島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計により同定した。第 4 章および第 5 章では FTIR-8400S を、第 6 章では FTIR-8900 を使用した。測定方法は KBr 法とし、積算回数 64 回とした。

3.3 物性評価

試料の比表面積は、第 4 章–第 6 章では Micromeritics Instrument Corp. 製比表面積測定装置 Micromeritics Gemini 2360 にて、第 7 章では同社製比表面積測定装

置 Micromeritics Gemini VII 2390 にて温度 77 K での窒素吸着により測定した。試料の前処理として、温度 383 K にて 1 h 窒素を通気した。

マイクロ細孔およびメソ細孔の各細孔容積および細孔径分布は、MicrotracBEL (株) 製 BELSORP-miniII を用いて得られた窒素吸着等温線から解析した。試料の前処理として、温度 403 K にて 6 h 真空排気した。マイクロ細孔については MP (Micropore) 法を用いて細孔径 0.7–2.0 nm の範囲内にて、メソ細孔については BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法を用いて細孔径 2.0–50 nm の範囲内にて解析した。

3.4 組成分析

試料の CHN 元素分析は、(株) ジェイ・サイエンス・ラボ製有機微量元素分析装置 MICRO CORDER JM10 により行った。また、その他の組成分析として、試料中の金属濃度評価等を (株) 日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡 TM3000 用の Bruker Corp. 製エネルギー分散型 X 線分析装置 Quantax70 により行った。

3.5 水素吸着放出特性評価

試料の水素吸着放出特性は、第 4 章–第 6 章では (株) 鈴木商館製圧力組成等温線 (Pressure-Composition-Temperature, PCT) 特性評価装置 PCT-2SDWIN を用いて、第 7 章では同社製 PCT 特性評価装置 PCT-4SDWIN を用いて評価した。測定の前処理 (活性化処理) として、試料をステンレス管に仕込み、温度 653 K にて真空排気 5 min と 1.1 MPa の水素導入 5 min のサイクルを 6 回行った後、同温度にて 1 h 真空排気した。ステンレス管は室温測定では恒温水槽に、77 K 測定では液体窒素に浸漬させ、温度が安定した後に水素導入圧 1 MPa までで測定した。また、第 7 章では (株) 鈴木商館製専用冷却装置を用いて任意の温度まで冷却し、温度安定後に測定した。

3.6 昇温脱離挙動評価

試料の水素貯蔵処理後のガス放出挙動は、キャノンアネルバ (株) 製分圧真空計 M-066QG により評価した。昇温速度は、約 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。試料の水素貯蔵処理は、3.5 節の水素吸着放出特性評価と同条件での前処理後に、温度 653 K または室温、および水素圧力 1.1 MPa にて 1 h 保持することで行った。

3.7 むすび

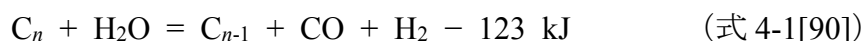
本章では、材料のキャラクタリゼーションに用いた主な装置と、前処理、測定および評価手法について述べた。また、水素吸着放出特性評価および昇温脱離挙動評価についても解説した。その他の測定および評価方法については、各章内にて説明する。

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

4.1 まえがき

水素吸着における協同効果を発現させるための金属種としては、2.3.4 節でも述べたように一般的には Pd および Pt 等の貴金属が用いられている。本研究では、これらの貴金属の代替として、Fe, Ni および Cr の 3 種類の金属種を新たに組み合わせることとした。まず、Fe は炭素との複合化促進を目的に選択した。さらに、Fe は水素と優れた結合エネルギーを示すとともに、密度汎関数計算からも Fe 表面で水素を強く吸着することが明らかとなっている[87]ことから、この水素吸着への観点からの Fe の寄与にも期待した。Ni は水素分子解離効果を有する[88]ことから、原子状水素の生成のために選択した。Cr は炭化物の標準生成エンタルピー[89]を基とした炭化物生成の観点から、金属と炭素の複合化、さらには作製試料の繊維形状の安定化にも寄与するものと考えて、選択した。

本章で採用したエレクトロスピンニング (Electrospinning, ES) 法は高分子繊維の大量合成が可能な紡糸方法であり、実用面からも大きな意義があると考えている。この ES 法により作製した高分子繊維の炭化工程において、高比表面積化につながる 2 つの検討項目を設定した。第一の検討は、水蒸気賦活である。これは式 4-1 に示すように、炭素と水蒸気の反応によるものであり、固体化炭素のガス化により微細孔が形成する[90]。



この水蒸気賦活は通常、炭素材料に対して行われるが、高分子繊維の炭化と同時に行うことにより炭素材料の作製および高比表面積化が 1 プロセスで完了できるものと考えている。なお、本章で作製した試料の名称は、炭素繊維ではなく、繊維状炭素材料 (Fibrous Carbon Material, FCM) とした。これは、国際標準化機構 ISO (International Organization for Standardization) による炭素繊維の定義である「有機繊維を焼成して得られる炭素含有率が 90%以上の繊維」[91]のうち、4.3 節にて後述したように試料の炭素含有率が 90%より少なく、その定義を満たしていないためである。

第二の検討は、金属粒子の前駆体としての金属アセチルアセトナートの使用である。各金属 (Fe(III), Ni(II)およびCr(III)) アセチルアセトナートは湯浴中にポリアクリロニトリルを溶解させた *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液に容易に溶解することを事前に確認している。また、一例として、Zr(IV)アセチルアセトナートは 1073 K までに完全に熱分解し、その過程において多様なガス状物質を生成することが報告されている[92]。したがって、本研究においても高分子繊維に含有させた金属アセチルアセトナートの熱分解により、FCM に多くの細孔が形成されるものと考えられる。一方、水蒸気賦活は吸熱反応であり、1023 K 以上の温度が必要となる[90]ことから、高分子繊維の炭化温度はその水蒸気賦活および金属アセチルアセトナートの熱分解の両立が可能である 1073 K とした。

また、図 4-1 に示すように炭素材料への金属修飾は、一般的に金属や金属前駆体の炭素材料表面への修飾や処理により行われている。この方法では、金属粒子が炭素材料の細孔や表面を被覆することによる比表面積の低下が懸念される。一方、金属アセチルアセトナートを高分子溶液にあらかじめ溶解させておくことにより、細孔および比表面積の維持に加えて、図 4-2 に示すように新たな細孔の形成をともなう金属の修飾が可能である[A2]。さらに、金属成分の分散も期待される。すなわち、FCM の作製、金属修飾および細孔の形成を一度の工程で行うことが可能であり、試料作製プロセスの簡略化にもつながると考えられる。

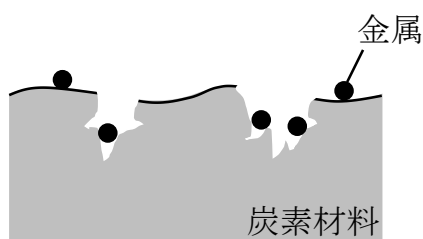


図 4-1 炭素材料への一般的な金属修飾 模式図

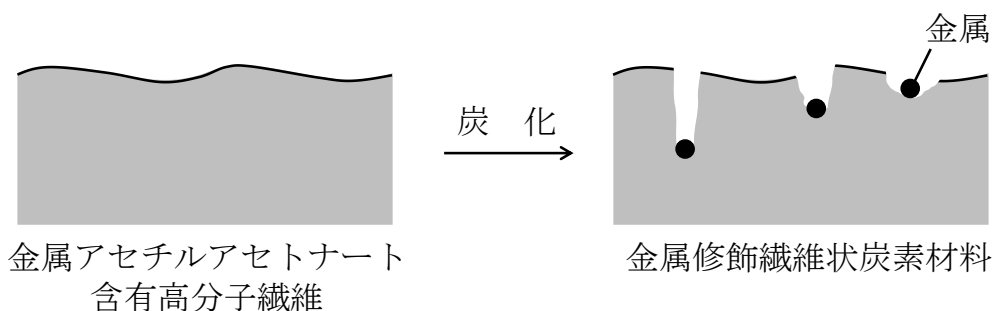


図 4-2 金属アセチルアセトナート含有高分子繊維の炭化処理による金属修飾 模式図

金属種として Fe, Ni および Cr を用いることは、価格の観点からも有利となる。種々の金属アセチルアセトナートの価格[93]は表 4-1 に示すとおりであり、Pd および Pt よりも安価である。すなわち、水素貯蔵材料の製造コストを抑制することも可能となる。

表 4-1 種々の金属アセチルアセトナートの価格

金属種	価格 ^{a)} 円・g ⁻¹
Fe(III)	791
Ni(II)	1,476
Cr(III)	3,060
Pd(II)	15,700
Pt(II)	77,800

^{a)} 最少販売容量での価格を基に算出。

本章では、炭化時の水蒸気賦活および仕込み金属アセチルアセトナート濃度が比表面積等の材料特性におよぼす影響について検討した。また、比表面積、金属修飾量および水素吸着量の関係を明確にすることにより、協同効果が確実に発現していることの確認を行った。最後に、水素貯蔵後の水素放出挙動から、金属と炭素の複合化による水素吸着サイトの形成等について考察した。

4.2 試料および実験方法

a 試料

高分子溶液の原料として、シグマアルドリッチ製ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile, PAN, 平均分子量 150,000, [-CH₂-CHCN-]_n) および関東化学 (株) 製 *N,N*-ジメチルホルムアミド (*N,N*-Dimethylformamide, DMF, HCON(CH₃)₂, 純度 > 99.5%) を用いた。また、金属前駆体として、シグマアルドリッチ製鉄 (III) アセチルアセトナート (Iron(III) acetylacetonate, Fe(acac)₃, Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃, 純度 ≥ 99.9%), ニッケル(II)アセチルアセトナート (Nickel(II) acetylacetonate, Ni(acac)₂, Ni(CH₃COCHCOCH₃)₂, 純度 95%) およびクロム(III)アセチルアセトナート (Chromium(III) acetylacetonate, Cr(acac)₃, Cr(CH₃COCHCOCH₃)₃, 純度 97%) を用いた。

b 実験方法

図 4-3 に FeNiCr 修飾繊維状炭素材料作製のためのフローシートを示す。温度 333 K 湯浴中にて DMF 20 cm³ に PAN 1 g を 30 min 攪拌溶解することで PAN 溶液を作製した。湯浴中で攪拌させた状態の PAN 溶液に、仕込み金属アセチルアセトナート濃度が 0–112 mmol·dm⁻³ となるように、Fe(acac)₃、Ni(acac)₂ および Cr(acac)₃ を重量比 1 : 1 : 1 にて溶解させた。作製した FeNiCr アセチルアセトナート溶解 PAN 溶液を 18 ゲージの針を付けた注射器に入れ、カトーテック (株) 製ナノファイバーエレクトロスピンニングユニットにて繊維化した。繊維化条件は、電圧 25 kV、射出速度 0.15 mm·min⁻¹ および注射器–ターゲット間距離 90 mm とした。また、ターゲットにはアルミホイル箔を巻き付け、ターゲット周速度 300 mm·min⁻¹ とした。得られた FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維の炭化前のガス置換として、Ar–5% H₂ ガスを流量 100 cm³·min⁻¹ にて 30 min 流通させた。その後、ガス流量一定、昇温速度 20 K·min⁻¹、温度 1073 K、保持時間 2 h にて炭化させることで、FeNiCr 修飾繊維状炭素材料を得た。なお、Ar–5% H₂ ガスは試料回収時まで流通させた。また、水蒸気賦活のための流通ガスへの水蒸気付与は、試料入りアルミナボートを仕込んだ炉心管に流入させる前に水に吹き込むことにより行った。試料は取り扱いの観点から、適当なサイズまでめのう乳鉢を用いて粉砕した。

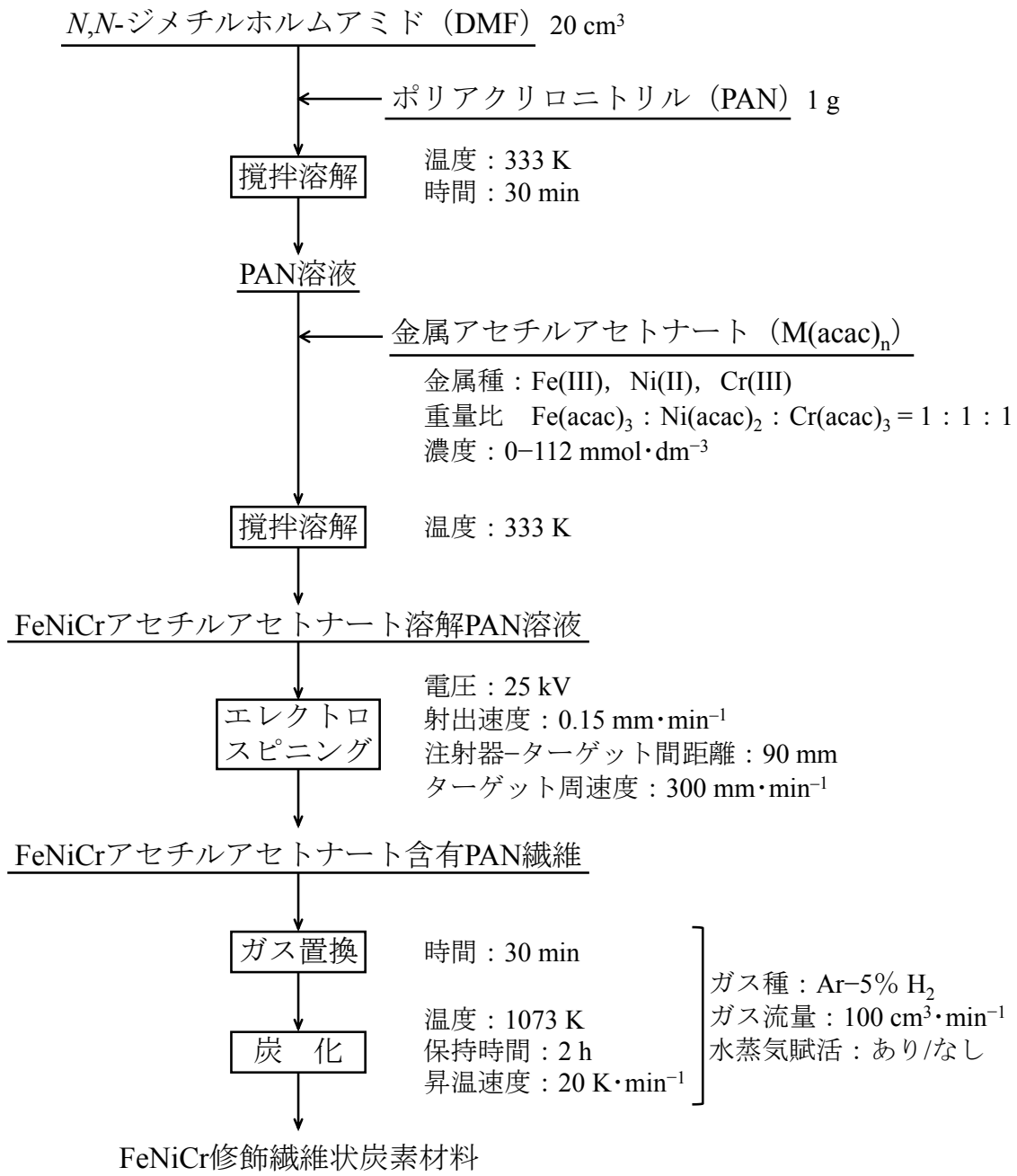


図 4-3 FeNiCr 修飾繊維状炭素材料作製のためのフローシート

作製した試料の名称は、仕込み金属アセチルアセトナート濃度および炭化時の水蒸気賦活の有無に応じて、表 4-2 に示すとおりとした。

表 4-2 試料の名称

試料	仕込み金属アセチル アセトナート濃度 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	水蒸気賦活
FCM	0	あり
FCMNS	0	なし
FCM_8	8	
FCM_16	16	
FCM_24	24	
FCM_32	32	
FCM_48	48	あり
FCM_64	64	
FCM_80	80	
FCM_96	96	
FCM_112	112	

なお、FCMNS の NS は「No Steam activation (水蒸気賦活なし)」を意味する。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 水蒸気賦活の影響

FCM および FCMNS の比表面積は、それぞれ $292.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ および $1.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。水蒸気賦活は比表面積の増加に有効であった。これらの試料のマイクロ細孔容積もそれぞれ $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ および $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、水蒸気賦活による細孔の形成も確認された。

図 4-4 に PAN 繊維、FCM および FCMNS の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a) PAN 繊維は平均約 200 nm の繊維径をしており、局所的に紡錘状の固まりも見られた。(b) FCM では繊維の一部の融着がみられたが、繊維の形状はおおよそ維持されていた。一方、(c) FCMNS では繊維構造は確認されず、シートのような形状となった。水蒸気賦活は試料形状の維持にも寄与していた。この試料形状が比表面積に反映されたと考えられる。

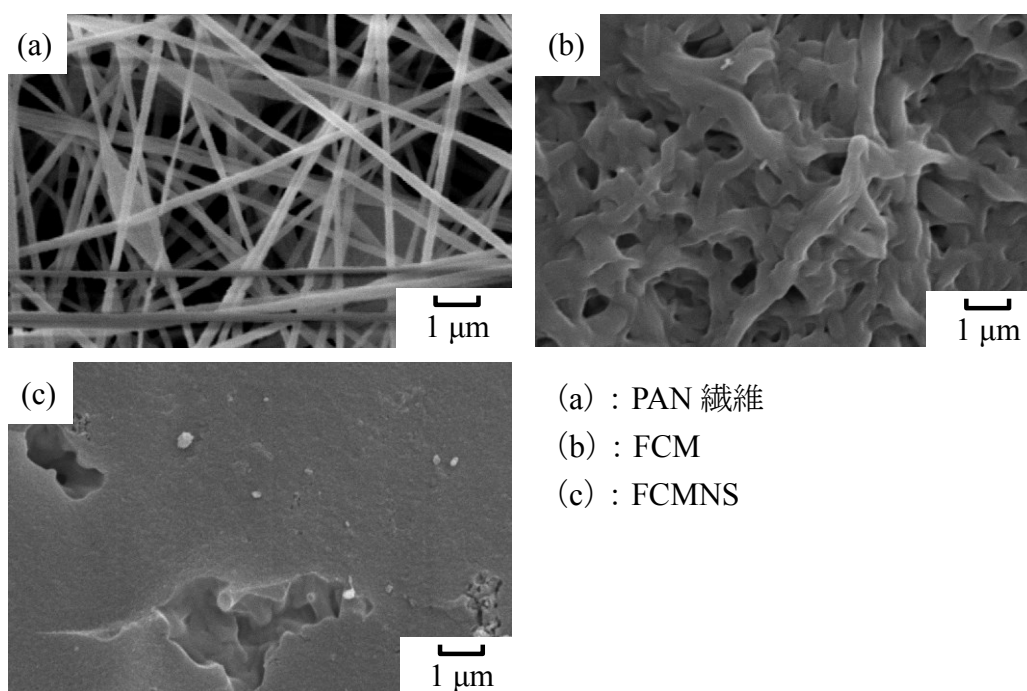


図 4-4 PAN 繊維, FCM および FCMNS の走査型電子顕微鏡写真

表 4-3 に試薬 PAN, PAN 繊維, FCM および FCMNS の CHN 元素組成を示す。元素割合は 2 回平均値である。PAN 繊維の組成比は試薬 PAN とほぼ一致した。すなわち、溶媒である DMF は ES による繊維化工程にて除去されたことが示された。FCM の水素および窒素濃度は FCMNS の約半分である一方、酸素濃度は増加した。活性炭の水蒸気賦活では、水蒸気による酸素含有表面官能基の微増加が確認されている[94]。したがって、FCM の酸素濃度の増加は水蒸気賦活が影響していると考えられる。また、水蒸気中の酸素原子が繊維表面の炭素と結合することにより、繊維の耐炎性が向上し、繊維の形状が維持されたことも試料の高比表面積化に寄与したと考えている。

表 4-3 試薬 PAN, PAN 繊維, FCM および FCMNS の CHN 元素組成

試料	炭素 mass%	水素 mass%	窒素 mass%	酸素 ^{a)} mass%
試薬PAN	66.64	5.85	26.85	0.67
PAN繊維	66.06	5.20	25.95	2.80
FCM	74.72	0.79	10.28	14.21
FCMNS	70.85	1.57	19.13	8.47

^{a)} 酸素濃度 = 100 - (炭素濃度 + 水素濃度 + 窒素濃度) (mass%)

図 4-5 に試薬 PAN, PAN 繊維, FCM および FCMNS の赤外吸収スペクトルを示す. (a) 試薬 PAN では, PAN の特徴的な吸収ピークである 1455 cm^{-1} の CH_2 変角振動, 2243 cm^{-1} の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動および 2938 cm^{-1} の CH_2 伸縮振動[95-99]が確認された. また, 1069 cm^{-1} の吸収ピークは $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振動[99]由来であった.

(b) PAN 繊維では, (a) 試薬 PAN と同様の赤外吸収スペクトルを示したが, PAN の特徴的な吸収ピークの強度は低下した. $1620\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは, $\text{C}=\text{C}$ または $\text{C}=\text{N}$ 由来と考えられた. さらに, $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 付近にまたがる異なる強度の吸収ピーク群は, ヘテロ原子環系における上記の $\text{C}=\text{C}$ または $\text{C}=\text{N}$ に加えて, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $-\text{OH}$ および NH 等に由来する吸収ピーク (Conjugated peaks / Mixed peaks) [95, 96]に分類された. 赤外吸収スペクトルおよび表 4-3 より, 繊維化後も出発物質である PAN の組成および化学構造は, ほぼ維持されていることが示された.

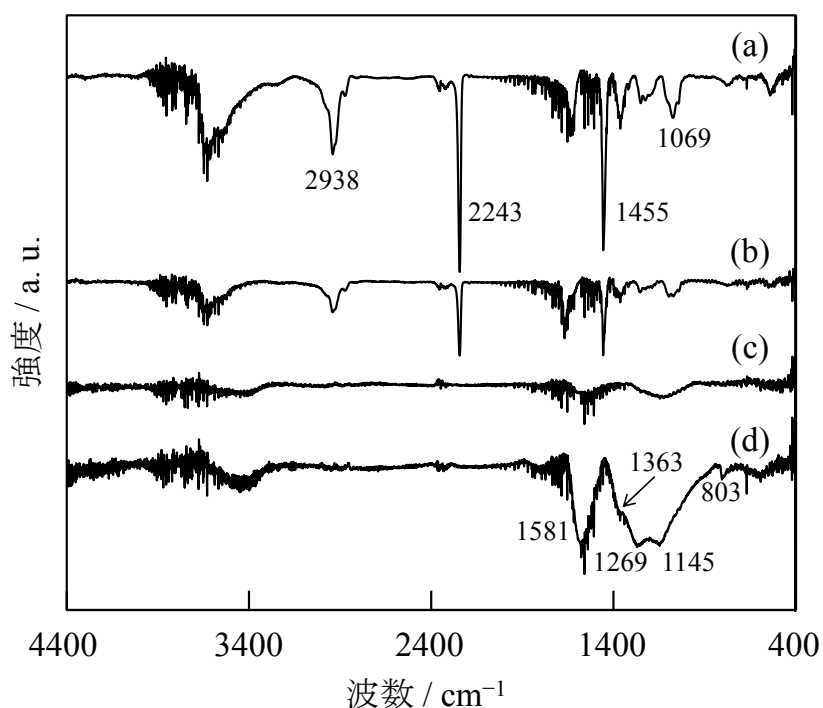


図 4-5 試薬 PAN, PAN 繊維, FCM および FCMNS の赤外吸収スペクトル
 (a) : 試薬 PAN, (b) : PAN 繊維, (c) : FCM, (d) : FCMNS

一方, 炭化後は PAN 由来の特徴的な吸収ピークは確認されなかった. (c) FCM では, $969\text{--}1315\text{ cm}^{-1}$ 間および $1435\text{--}1668\text{ cm}^{-1}$ 間にブロードな吸収ピークが確認された. これらの吸収ピークはそれぞれ骨格振動による面内 $\text{C}=\text{C}$ および芳香族

C-C に分類された[100]. また, (d) FCMNS では, 窒素原子導入芳香族に関連する吸収ピークが確認されたが, 窒素原子の位置は不確定であるため, 各吸収ピークの帰属には至らなかった. しかしながら, 少なくとも 803 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} および 1581 cm^{-1} の吸収ピークは窒素原子導入芳香族内の CH 変角振動, また 1269 cm^{-1} および 1363 cm^{-1} の吸収ピークは芳香族アミン基の CN 伸縮振動と推定された. (c) FCM でみられたブロードな吸収ピークは, (d) FCMNS においても, 上記の吸収ピークと重複して存在していると考えられる. さらに, (d) FCMNS にて窒素が関与する構造由来の吸収ピークがより強く現れたことは, 表 4-3 で示したように窒素成分が約 2 倍であったことから支持された.

そこで, 炭化過程における試料の質量変化, 熱的挙動および官能基・構造変化についての確認を行った. はじめに, 図 4-6 に試薬 PAN および PAN 繊維の熱重量・示差熱曲線を示す. 熱重量分析より, 質量は約 560 K からおよび約 600 K からの二段階にて大幅に減少した. また, 約 760 K から炭化温度である 1073 K までの質量減少は緩やかであった. 示差熱分析では約 577 K をピークとする発熱反応が確認された.

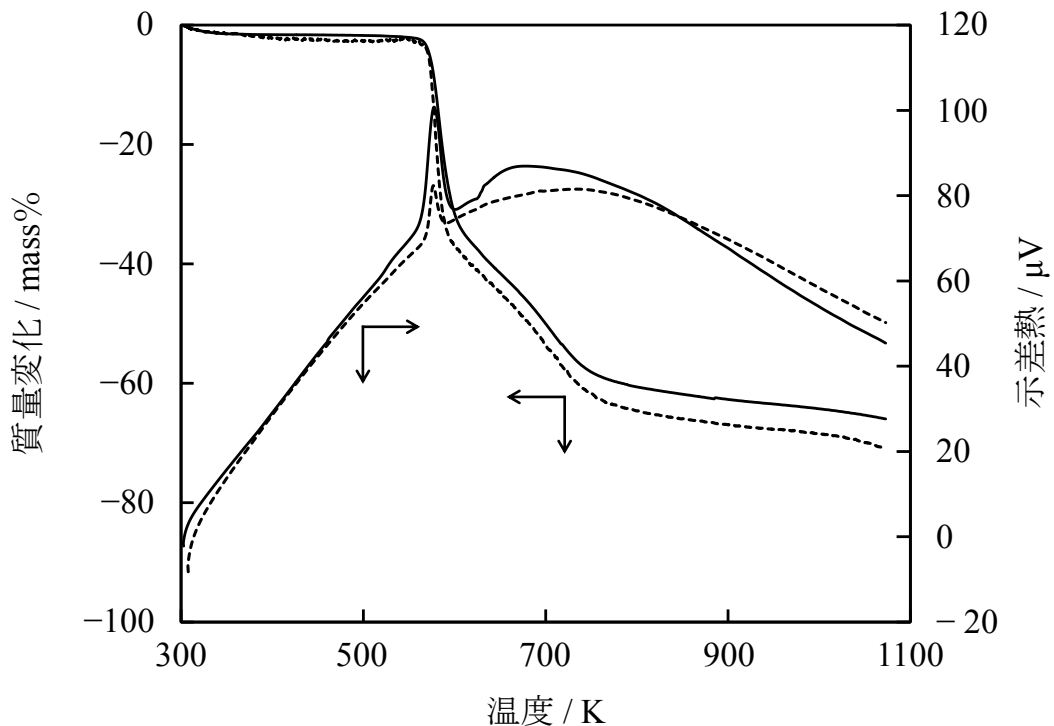


図 4-6 試薬 PAN および PAN 繊維の熱重量・示差熱曲線
 実線：試薬 PAN, 破線：PAN 繊維
 雰囲気：水蒸気導入なし Ar-10% H₂ ガス
 昇温速度：20 K・min⁻¹

図 4-6 より、約 600 K にて特徴的な発熱ピークおよび質量減少の開始が確認されたことから、1073 K より低い炭化温度にて試料を作製した。図 4-7 に PAN 繊維および 600 K で炭化させた試料の赤外吸収スペクトルを示す。主な吸収ピークについて、帰属される官能基および骨格構造を図中に記載した。なお、(a) PAN 繊維の赤外吸収スペクトルは、図 4-5 (b) で示した赤外吸収スペクトルと同一である。(b) 600 K 炭化試料では、図 4-5 (a) において確認された PAN 由来の特徴的な吸収ピーク (1455 cm^{-1} , 2243 cm^{-1} および 2938 cm^{-1}) がほぼ消失した。一方、窒素が関与する官能基および環状構造に帰属される複数の吸収ピークが確認された。図 4-8 は PAN 繊維の空気雰囲気下、473–573 K での熱処理（耐炭化処理）による構造変化を示したものである[78]。ポリマーの 1 次元繊維は、加熱によりはじめに 2 次元的な鎖を形成する[101]。本研究では Ar-5% H_2 ガスを用いて PAN 繊維を炭化させているが、赤外吸収スペクトルより、600 K 炭化試料には図 4-8 に示した構造の一部、またはそれに類似した構造が存在していることが示唆された。

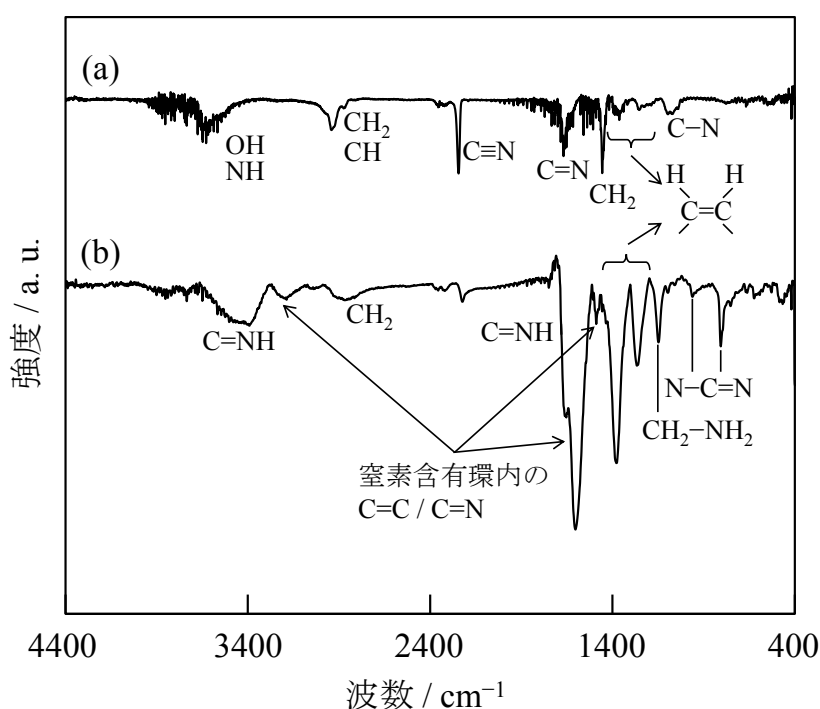


図 4-7 PAN 繊維および 600 K で炭化させた試料の赤外吸収スペクトル
(a) : PAN 繊維, (b) : 600 K 炭化試料

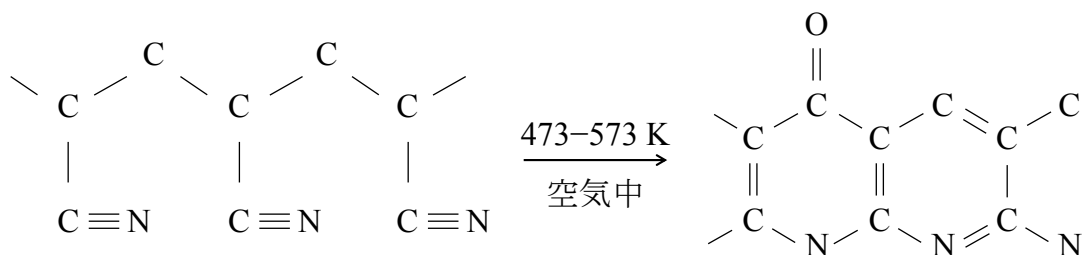


図 4-8 PAN 繊維の構造変化 ([78]図 3 の一部を抜粋, 編集)

つぎに, 図 4-9 に 100 K ごとに炭化温度を変化させて作製した試料の赤外吸収スペクトルを示す. (a) 673 K 炭化試料では 805 cm^{-1} 付近の吸収ピークおよび約 $1100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 間の複数の吸収ピークが確認された. これらの吸収ピークは図 4-7 (b) 600 K 炭化試料でも確認された吸収ピークであり, 出発物質である PAN の構造が変化している段階であることが示唆された. 一方, 773 K 以上の炭化では約 $1000\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ にベンゼン環骨格に由来する 2 つの幅広い吸収ピークが確認された. したがって, 赤外吸収スペクトルからも本研究で採用した炭化温度 1073 K までで, PAN 繊維が炭化したことが確認された.

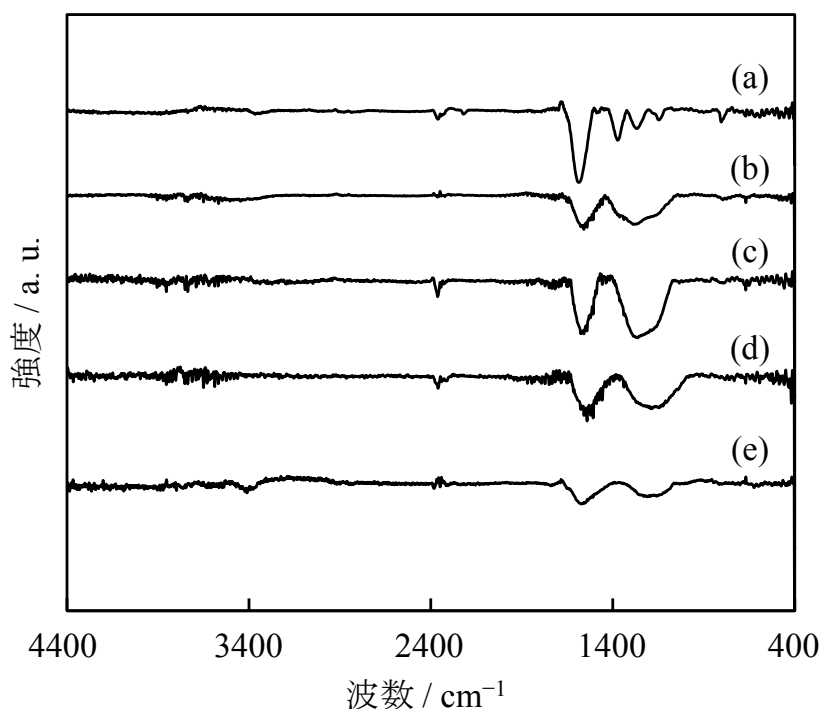


図 4-9 各炭化温度にて作製した試料の赤外吸収スペクトル
炭化温度 / K, (a) : 673, (b) : 773, (c) : 873, (d) : 973,
(e) : 1073

図 4-10 に FCM および FCMNS のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルからは、2つの明確なピークが確認された。低波数側は構造欠陥に由来する D バンドピークであり、高波数側はグラファイト化炭素に由来する G バンドピークである[8, 9, 70, 102]。この D バンドおよび G バンドのピーク強度比 (I_D/I_G 比) は炭素材料の無秩序化の指標として用いられている[8, 9, 70, 102]。すなわち、炭素六員環構造の秩序正しさを表しており、 I_D/I_G 比が小さいことはその炭素六員環構造の秩序正しさが高いことを示している。表 4-4 にそれらの試料の G バンドピーク波数、D バンドピーク波数および I_D/I_G 比を示す。FCM および FCMNS の I_D/I_G 比はそれぞれ 0.91 および 1.13 であり、水蒸気賦活は試料の高比表面積化に加えて結晶特性も向上させることが明らかとなった。

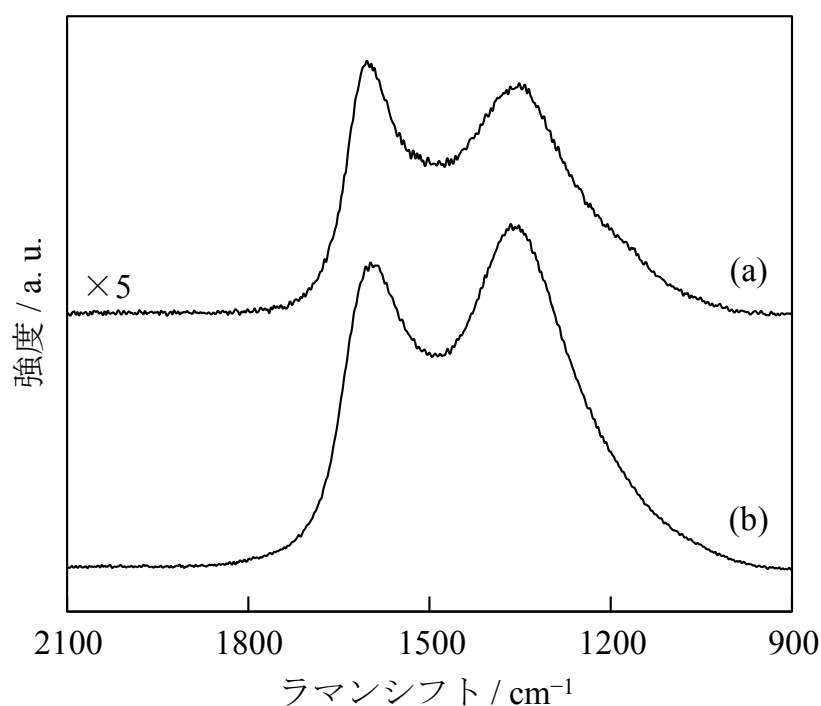


図 4-10 FCM および FCMNS のラマンスペクトル
(a) : FCM, (b) : FCMNS

表 4-4 FCM および FCMNS の G バンドピーク波数、D バンドピーク波数
および I_D/I_G 比

試料	Gバンドピーク cm^{-1}	Dバンドピーク cm^{-1}	I_D/I_G 比 -
FCM	1604	1352	0.91
FCMNS	1598	1365	1.13

4.3.2 金属修飾の影響

図 4-11 に各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維およびその炭化試料 (FCM_24, FCM_48 および FCM_112) の走査型電子顕微鏡写真を示す. 各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維の平均繊維径は仕込み金属アセチルアセトナート濃度とともに増加し, 図 4-4 (a) PAN 繊維の約 200 nm から, 最大で図 4-11 (e) FCM_112 の炭化前試料の約 800 nm まで増加した.

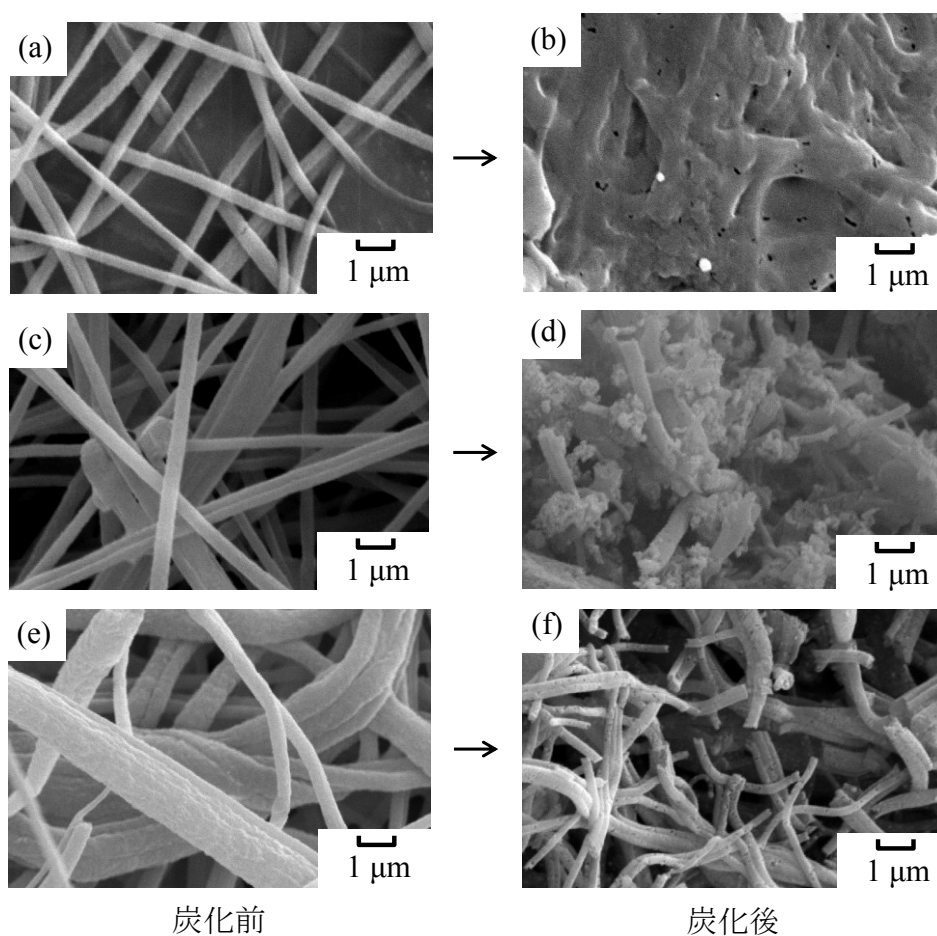


図 4-11 各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維およびその炭化試料 (FCM_24, FCM_48 および FCM_112) の走査型電子顕微鏡写真
(a) : FCM_24 の炭化前試料, (b) : FCM_24,
(c) : FCM_48 の炭化前試料, (d) : FCM_48,
(e) : FCM_112 の炭化前試料, (f) : FCM_112

また, 仕込み金属アセチルアセトナート濃度が高いほど繊維径は不均一になり, 繊維が凝集する傾向も確認された. この繊維の凝集は, 金属アセチルアセトナートの溶解による PAN 溶液の粘度上昇に起因すると考えられる. 実際, PAN

溶液に $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を添加することにより、PAN-金属アセチルアセトナートおよびDMF-金属アセチルアセトナートの複合体が形成されるため、PAN-DMF複合体の量が減少し、溶液粘度が上昇することが報告されている[103]。炭化後の試料形状は仕込み時の金属アセチルアセトナート濃度により異なり、金属を多く含有する試料ではその形状を維持しやすい傾向にあることが確認された。

つぎに、試料中の金属粒子の形状等を観察した。図4-12にFCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の透過型電子顕微鏡写真を示す。(b) FCM_24 では約10-20 nmの金属粒子が存在していた。(c) FCM_48 では金属粒子サイズは増大し、直径約0.1 μm の粒子も確認された。また、結晶成長したと考えられる粒子もみられた。(d) FCM_112 では(c) FCM_48 よりも平均粒子サイズは小さくなる一方で、粒子数は増加した。これは、炭化過程において金属粒子の核が多く生成したため、さらにそれぞれの粒子の成長が抑制されたためと考えられる。

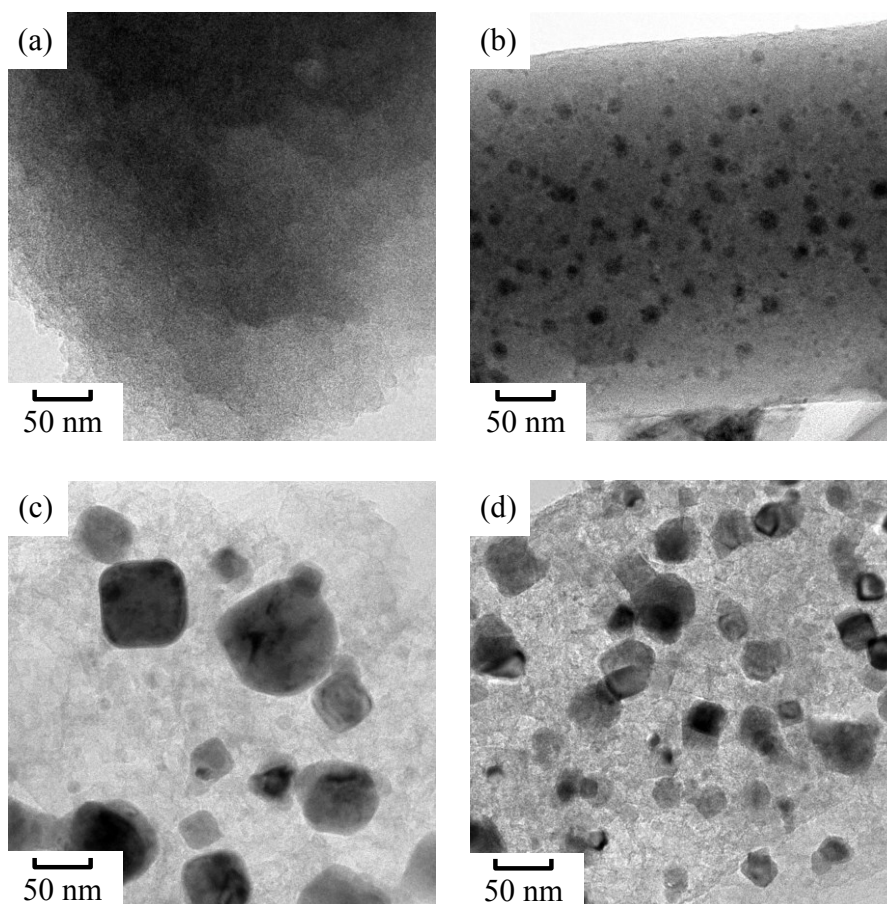


図4-12 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の透過型電子顕微鏡写真
(a) : FCM, (b) : FCM_24, (c) : FCM_48, (d) : FCM_112

さらに、FeNiCr 量が比較的多い FCM_48 および FCM_112 では、図 4-13 に示すように、試料中にコントラストが薄く、かつ不規則で長い箇所がみられた。また、金属はこの観察された薄いコントラスト部分の一端に存在していた。このことから、金属粒子の一部は繊維中を移動しながら成長したと示唆された。

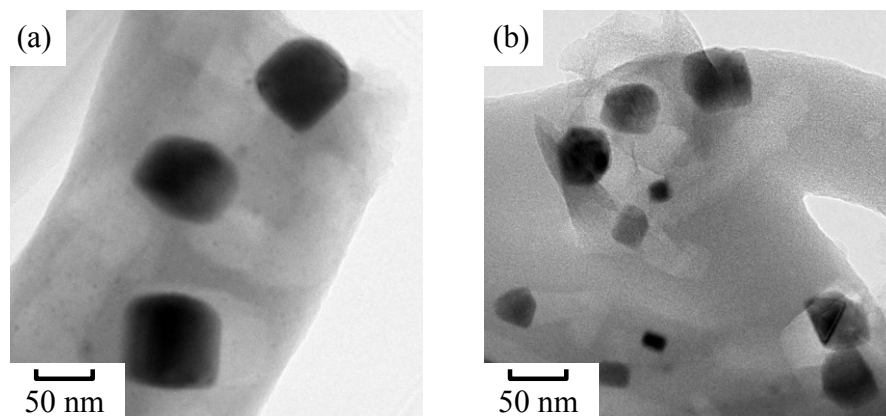


図 4-13 FCM_48 および FCM_112 の透過型電子顕微鏡写真（別箇所）
(a) : FCM_48, (b) : FCM_112

表 4-5 に FeNiCr 修飾 FCM の CHN 元素組成を示す。仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない、炭素濃度および窒素濃度は減少する傾向を示した。一方、水素濃度は最大で約 1.2 mass% であり、仕込み金属アセチルアセトナート濃度との明確な関係性は確認されなかった。

表 4-5 FeNiCr 修飾 FCM の CHN 元素組成

試料	炭素 mass%	水素 mass%	窒素 mass%
FCM_8	71.41	0.86	8.64
FCM_16	70.59	0.85	6.37
FCM_24	66.31	0.99	4.58
FCM_32	65.99	1.23	5.29
FCM_48	63.60	0.89	3.89
FCM_64	54.59	0.87	2.68
FCM_80	55.21	0.80	2.58
FCM_96	54.14	0.24	2.73
FCM_112	47.85	0.62	2.54

ここで、参考値として FCM および FeNiCr 修飾 FCM の CHN 元素分析結果(表 4-3 および表 4-5) を基に、FeNiCr 修飾概算量を以下の手順にて算出した。

- (1) 元素分析による FeNiCr 修飾 FCM の炭素、水素および窒素濃度の決定.
- (2) FCM の酸素 / 炭素の濃度比 (0.19) が FeNiCr 修飾 FCM においても同一であると仮定した上での各試料の酸素濃度の算出.
- (3) 金属濃度 = $100 - (\text{炭素濃度} + \text{水素濃度} + \text{窒素濃度} + \text{酸素濃度})$ (mass%) の式による FeNiCr 修飾概算量の算出.

上記にて求めた FeNiCr 修飾概算量を表 4-6 に示す.

表 4-6 FeNiCr 修飾 FCM の FeNiCr 修飾概算量

試料	FeNiCr修飾概算量 mass%
FCM_8	5.5
FCM_16	8.8
FCM_24	15.5
FCM_32	14.9
FCM_48	19.5
FCM_64	31.5
FCM_80	30.9
FCM_96	32.6
FCM_112	39.9

図 4-14 に各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と比表面積の関係を示す. 水蒸気賦活なしで炭化させた試料も記載した. 水蒸気賦活ありおよびなしのどちらにおいても、それぞれにおいて FeNiCr 修飾による比表面積の増加が確認された. また、比較的高比表面積である $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ は、水蒸気賦活ありにて、仕込み金属アセチルアセトナート濃度 $24\text{--}80 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で達成された. 高濃度領域では比表面積は減少に転じた. したがって、水蒸気賦活および適切な量の金属アセチルアセトナートの高分子溶液への溶解を組み合わせることにより、比表面積の大幅な増加が可能であることが明らかとなった.

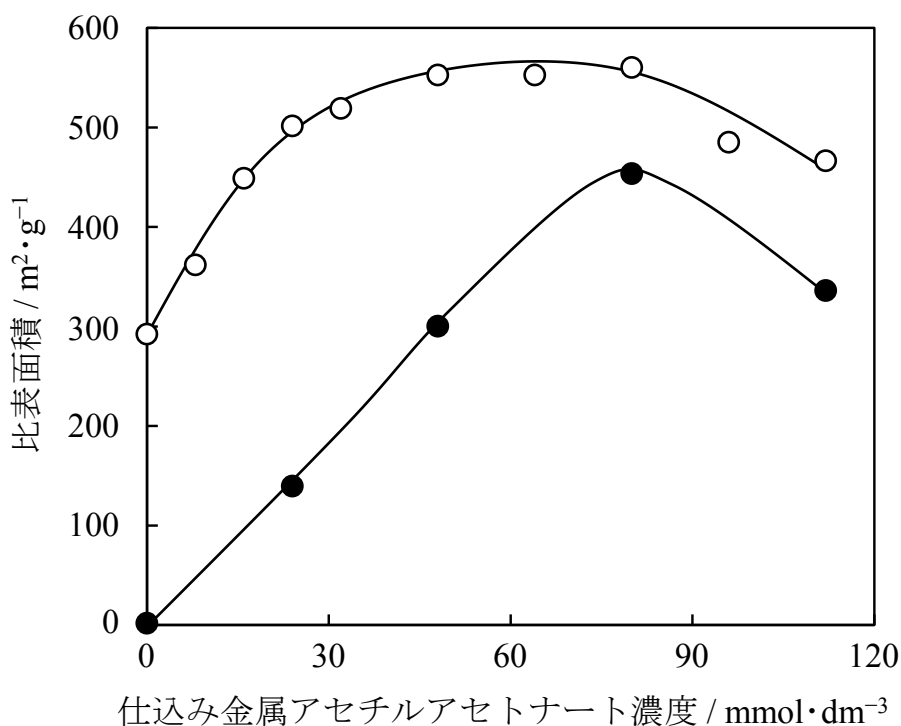


図 4-14 各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と比表面積の関係
水蒸気賦活 / ○ : あり, ● : なし

図 4-15 に FCM, FCM₂₄, FCM₄₈ および FCM₁₁₂ の窒素吸着放出等温線を示す。低相対圧での窒素吸着量は FCM, FCM₁₁₂, FCM₄₈, FCM₂₄ の順に増加した。また, 図 4-16 に各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度とマイクロ細孔容積およびメソ細孔容積の関係を, 図 4-17 (A) および (B) に FCM, FCM₂₄, FCM₄₈ および FCM₁₁₂ のマイクロ細孔径分布およびメソ細孔径分布をそれぞれ示す。図 4-16 より, マイクロ細孔容積は仕込み金属アセチルアセトナート濃度 $24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で最大となり, それ以上の濃度では減少した。一方, メソ細孔容積は金属アセチルアセトナート濃度とともに増加する傾向を示した。マイクロ細孔容積の増加には, より細かい金属アセチルアセトナート濃度の制御が必要であることが示された。また, その濃度が高い場合には, 熱分解による生成ガス量も多いため, メソ細孔が多く形成したことに加えて, マイクロ細孔同士が合わさることによりより大きな径の細孔が形成したことが考えられる。図 4-17 からも図 4-16 と同様の傾向がみられ, 細孔径 1 nm 以下の細孔分布は FCM₂₄ が最も高く, メソ細孔分布では FCM₁₁₂ であった。

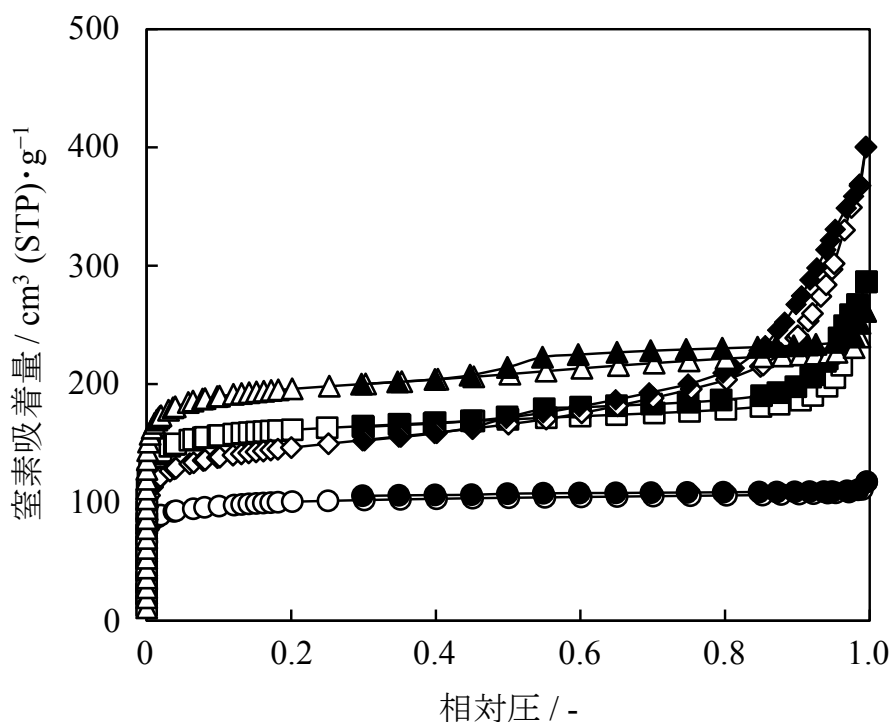


図 4-15 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の窒素吸着放出等温線
 白記号：吸着，黒記号：放出
 ○, ●: FCM, △, ▲: FCM_24, □, ■: FCM_48, ◇, ◆: FCM_112

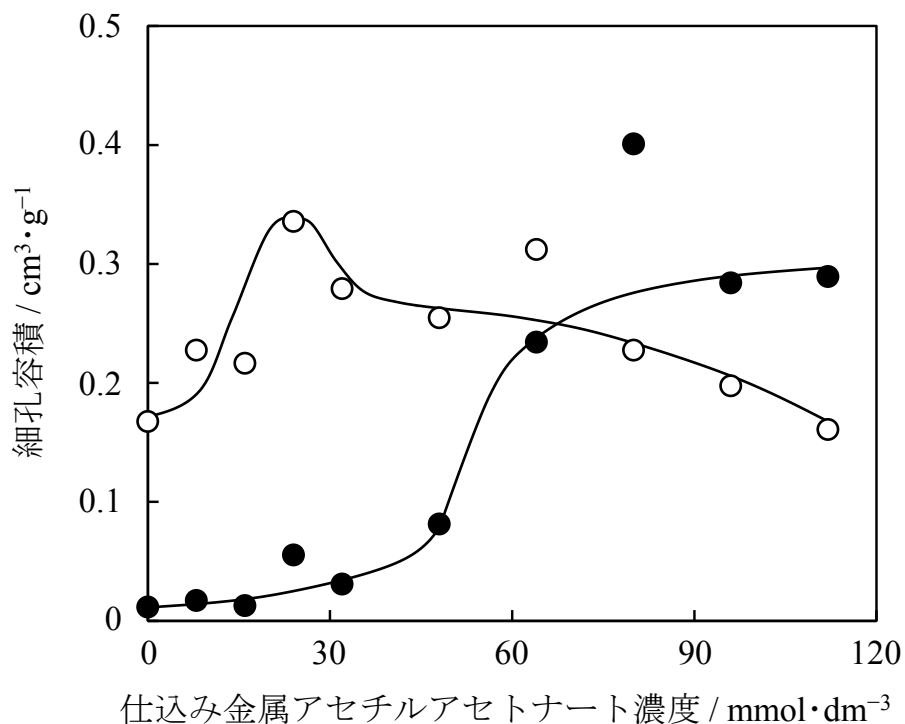


図 4-16 各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度とマイクロ細孔容積
 およびメソ細孔容積の関係
 ○：マイクロ細孔容積，●：メソ細孔容積

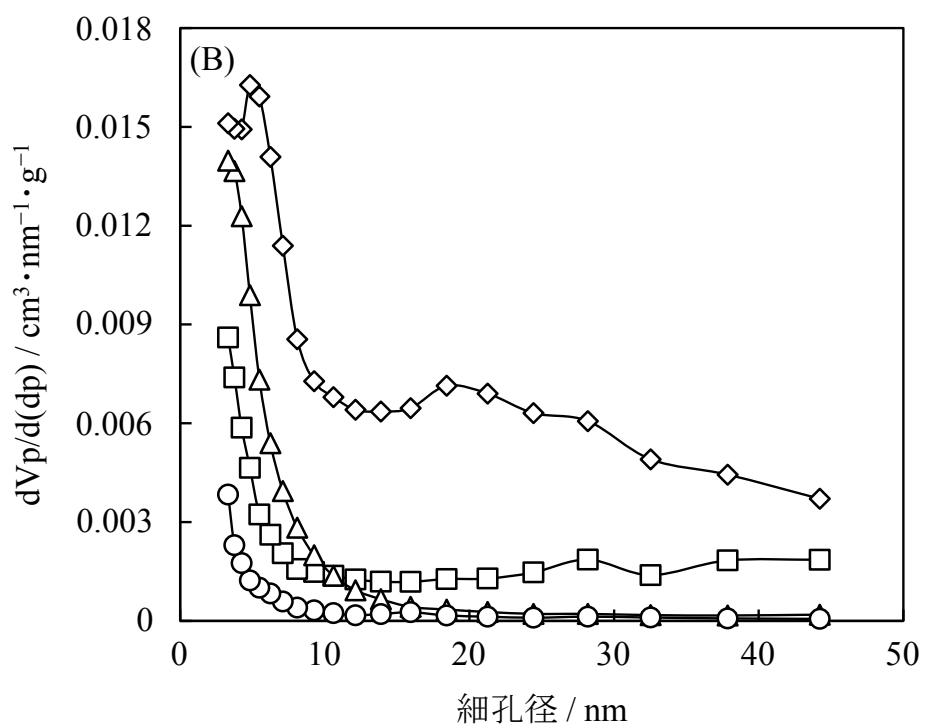
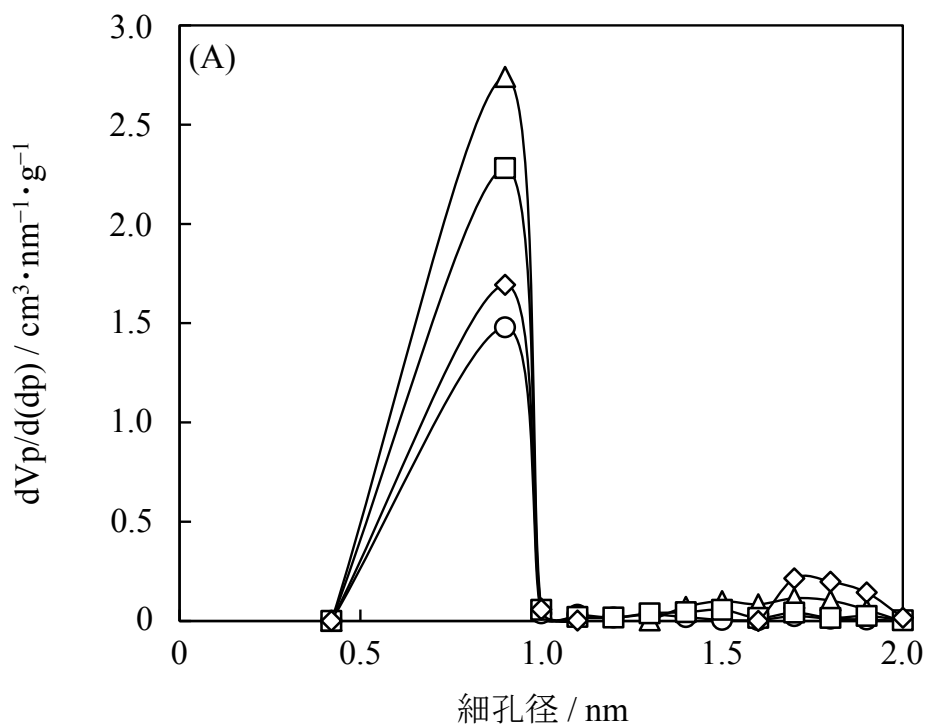


図 4-17 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の細孔径分布
 (A) : マイクロ細孔領域, (B) : メソ細孔領域
 ○ : FCM, △ : FCM_24, □ : FCM_48, ◇ : FCM_112

図 4-18 に PAN 繊維, 各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維および金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物の熱重量曲線を示す. なお, (a) PAN 繊維は図 4-6 にて破線で示したデータと同一である. (b) - (d) 各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維では, (a) PAN 繊維でみられた一段階目の質量減少の開始温度である約 560 K よりも低温にて, 質量の減少が開始した. また, この質量減少は仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない増大した. さらに, (e) 金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物の 600 K における質量減少は 91 mass%であった. したがって, FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維にて確認された質量減少は, PAN 繊維中の金属アセチルアセトナートの熱分解によるものと判明した.

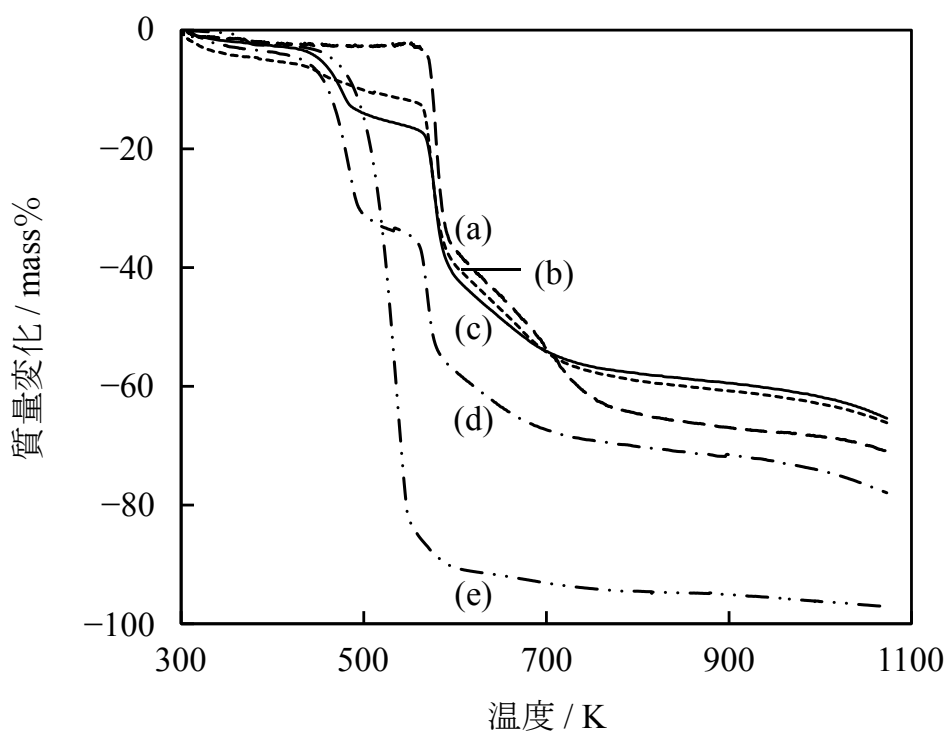


図 4-18 PAN 繊維, 各 FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維および金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物の熱重量曲線
仕込み金属アセチルアセトナート濃度 / $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, (a) : 0,
(b) : 24, (c) : 48, (d) : 112
(e) : 金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物
雰囲気 : 水蒸気導入なし Ar-10% H_2 ガス
昇温速度 : $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

図 4-19 に FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の X 線回折図形を示す。

(a) FCM では $2\theta = 24.7^\circ$ および 44.1° にグラファイトの (002) 面および(100)面に由来するピークが確認された[7-9]。この(002)ピークの回折角は仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない低角度側にシフトし、強度も徐々に減少した。炭化時に、金属のグラファイト層間への入り込みやグラファイト構造の形成の阻害が起きたものと考えている。FeNiCr 修飾 FCM では、仕込み金属アセチルアセトナート濃度にかかわらず Ni は金属相として存在していたことから、水素分子解離効果が維持されていると考えられる。また、少なくとも Fe_3O_4 とみられるピークが確認された。この酸化に消費された酸素は、水蒸気由来と考えられる。

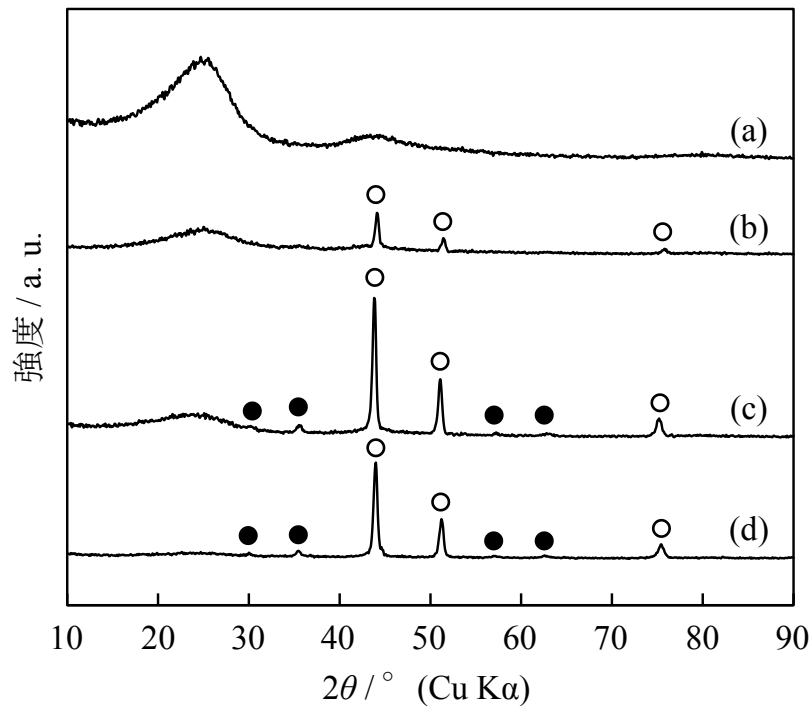


図 4-19 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の X 線回折図形

(a) : FCM, (b) : FCM_24, (c) : FCM_48, (d) : FCM_112

○ : Ni (#01-070-0989), ● : Fe_3O_4 (#01-072-2303)

図 4-20 に FCM_24, FCM_48, FCM_112 および FeNiCr 粒子混合物のラマンスペクトルを、また表 4-7 にそれらの FeNiCr 修飾 FCM の G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比を示す。ここで示す FeNiCr 粒子混合物は、金

属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物を水蒸気導入 Ar-5% H₂ ガス雰囲気下にて 1073 K, 2 h で熱分解させて得られたものである。この FeNiCr 粒子混合物は金属光沢をしていた。FCM のラマンスペクトルは、すでに図 4-10 (a) に示している。仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない、低波数側の D バンドおよび高波数側の G バンドのピーク強度はともに減少した。さらに、(c) FCM_112 では新たに 489 cm⁻¹, 569 cm⁻¹ および 684 cm⁻¹ にピークがみられ、これらのピークは FeNiCr 粒子混合物のピークとおおよそ一致した。

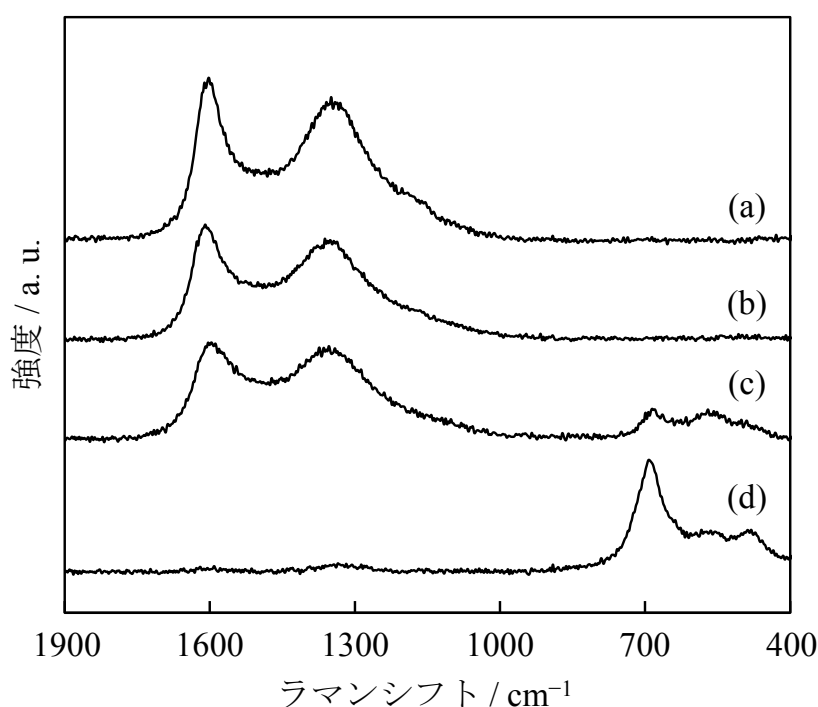


図 4-20 FCM_24, FCM_48, FCM_112 および FeNiCr 粒子混合物のラマンスペクトル

(a) : FCM_24, (b) : FCM_48, (c) : FCM_112,
(d) : FeNiCr 粒子混合物

FCM_24 および FCM_48 の I_D/I_G 比は 0.88 であった。一方、FCM_112 の I_D/I_G 比は 0.96 であり、FCM の I_D/I_G 比 (0.91) よりも増加した。PAN 繊維の炭化工程における金属または金属前駆体の存在は、結晶特性を減少させると考えられるが、水蒸気賦活はこのような金属存在条件においても炭素材料の結晶特性を向上させる、またはその特性の低下を抑制させる働きがあることが示唆された。

表 4-7 FCM_24, FCM_48, FCM_112 の G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比

試料	Gバンドピーク cm^{-1}	Dバンドピーク cm^{-1}	I_D/I_G 比 -
FCM_24	1602	1349	0.88
FCM_48	1609	1362	0.88
FCM_112	1597	1354	0.96

4.3.3 水素吸着放出特性

図 4-21 に FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の 77 K における水素吸着放出等温線を示す. 水素吸着および放出は, ほぼ可逆的であった. (a) FCM の水素吸着量は水素圧力 1.0 MPa 以下にて飽和に達した. また, 高水素圧力側では水素吸着量のわずかな減少がみられた. この挙動は, 水素吸着層の安定性が減少したためと考えている. FCM の水素吸着量は, 炭素材料表面への水素分子の物理吸着の最大値に等しいと考えられる. 一方, (b) FCM_24, (c) FCM_48 および (d) FCM_112 では, 水素吸着量は水素圧力の上昇とともに増加した.

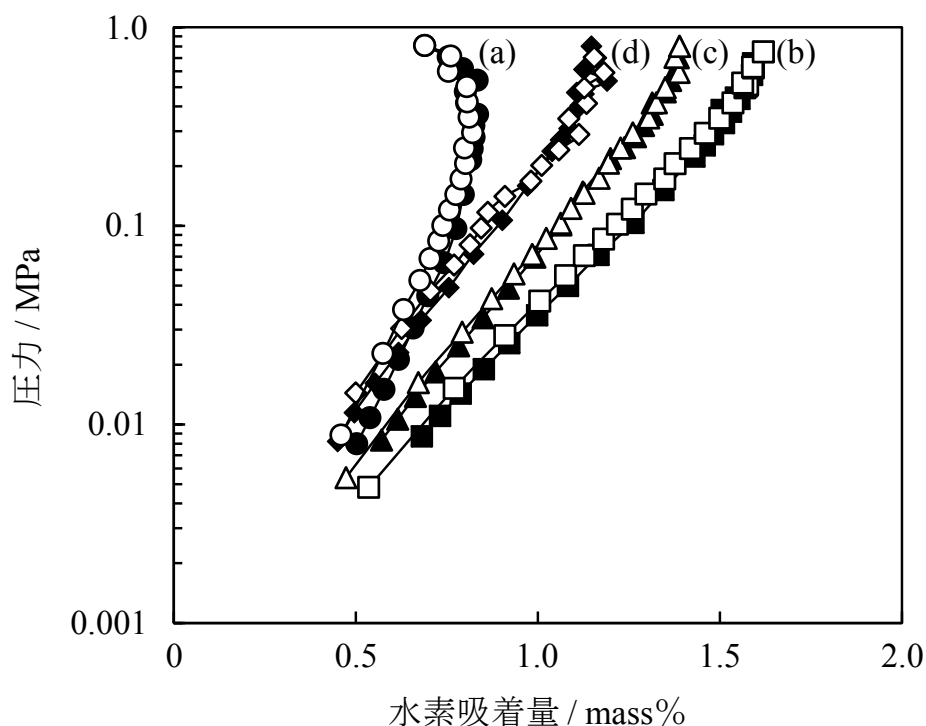


図 4-21 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の 77 K における水素吸着放出等温線

(a) : FCM, (b) : FCM_24, (c) : FCM_48, (d) : FCM_112

白記号 : 吸着, 黒記号 : 放出

他の FeNiCr 修飾 FCM についても 77 K における水素吸着量を求めた。図 4-22 に各試料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係を示す。水素吸着量は吸着等温線測定終了時の平衡圧力における水素吸着量である。図中の直線は比表面積と水素分子での最大水素吸着量の関係を示している。なお、金属 (Fe, Ni および Cr) アセチルアセトナート混合物を熱分解させて得られた FeNiCr 粒子混合物の比表面積は $0.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。実際の炭化工程により PAN 繊維に含有されている金属アセチルアセトナートから生成される金属粒子との差異はあると考えられるが、金属粒子の比表面積による影響はないものとした。FCM の水素吸着量は 0.69 mass% であり、ほぼ図中に示した直線上に位置した。これは FCM の水素吸着量が水素分子の最大水素吸着量であることを示した。一方、FeNiCr 修飾 FCM の水素吸着量はその直線よりも上側に位置した。FeNiCr の効果により、比表面積から算出された水素分子での最大水素吸着量を超える水素が吸着したこと、すなわち協同効果 (原子状水素の吸着) が起きていることが示された。なお、最大水素吸着量は FCM_24 の 1.62 mass% であった。さらに、この FCM_24 は最大となるマイクロ細孔容積を示したことからも、水素吸着にはこれまで言われてきた比表面積のほかにもマイクロ細孔も重要であることが示された。

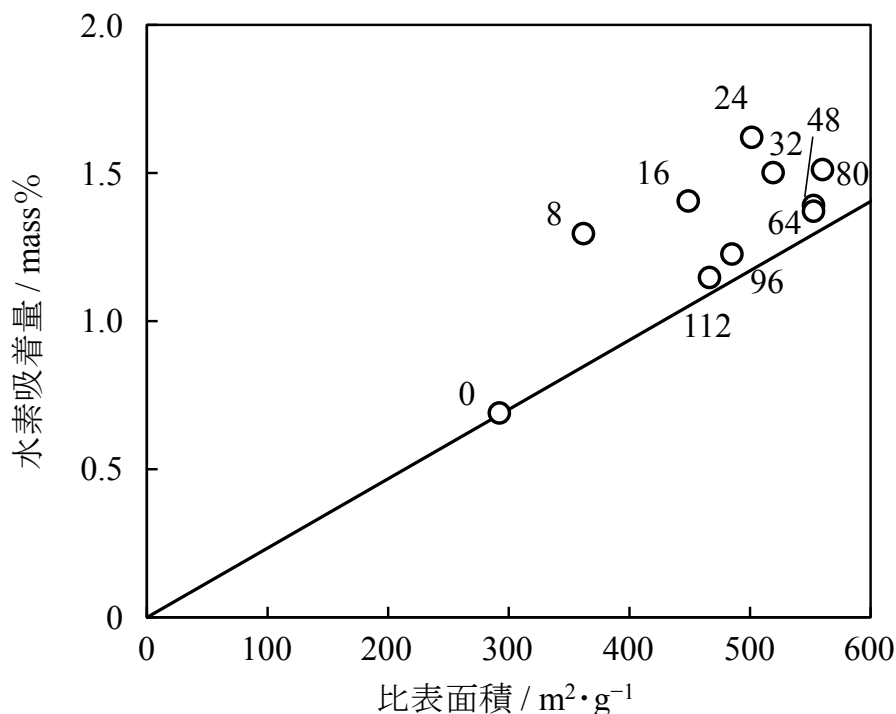


図 4-22 各試料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係
 図中の数値：仕込み金属アセチルアセトナート濃度 / $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

原子状水素は金属および炭素から構成される活性サイトにも吸着している可能性も考えている。また、金属アセチルアセトナート濃度が過剰と考えられる領域では、比表面積の低下とともに水素吸着量も直線で示した水素分子での最大水素吸着量に徐々に近づく傾向を示した。

図 4-23 に各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と 77 K における過剰水素吸着量の関係を示す。ここでは、炭素材料への水素分子吸着に加えて、Fe, Ni および Cr の水素化物 (FeH, NiH および CrH) の形成を仮定した。炭素材料および金属それぞれの水素貯蔵量を、表 4-5 の元素組成、表 4-6 の FeNiCr 修飾概算量および図 4-14 で示した比表面積を用いて算出した。さらに、試料中の水素、窒素および酸素は水素吸着に関与しないものと仮定して、算出した水素貯蔵量の合計値を実水素吸着量から減算して得られた値を過剰水素吸着量とした。

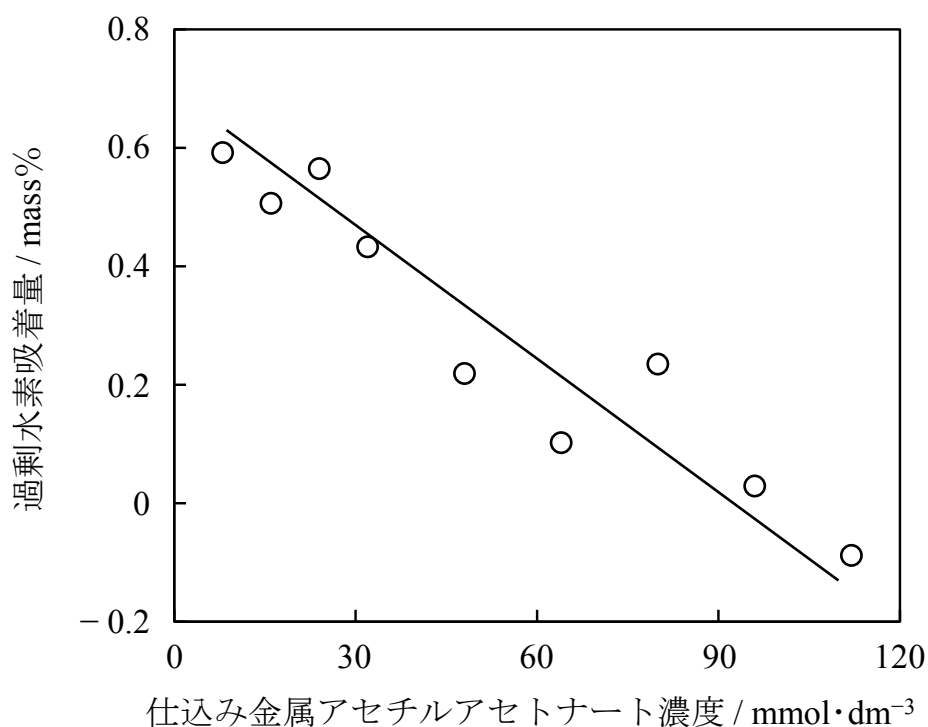


図 4-23 各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と 77 K における過剰水素吸着量の関係

図 4-23 より、仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない過剰水素吸着量は減少する傾向を示したが、各金属が水素を吸蔵したと仮定した場合においてもそれを上回る水素吸着量，すなわち協同効果の発現が示された。FCM_112 では過剰水素吸着量はマイナス値となった。様々な仮定の上での算出ではあるが、FeNiCr 修飾量が過剰であり、水素吸着を阻害していると考えられる。一方、FCM_8 は最大過剰水素吸着量を示したが、実際の水素吸着量（図 4-22）は最大値を示さなかった。本章において、仕込み金属アセチルアセトナート $8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が過剰水素吸着量の最大化条件であると考えられるが、他試料より比表面積が小さいために、水素吸着量の増加が限定的であったと考えられる。

また、同水素圧力での水素吸着量の比較として、水素圧力 0.7 MPa における水素吸着量を内挿法により求めた。表 4-8 に各試料の水素圧力 0.7 MPa 、 77 K における水素吸着量を示す。

表 4-8 各試料の水素圧力 0.7 MPa 、 77 K における水素吸着量

試料	水素吸着量 mass%
FCM	0.76
FCM_8	1.29
FCM_16	1.40
FCM_24	1.61
FCM_32	1.49
FCM_48	1.38
FCM_64	1.46
FCM_80	1.49
FCM_96	1.22
FCM_112	1.16

ここで、試料により比表面積が異なることから、77 K における水素吸着量を比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量に換算した。図 4-24 に各試料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量を示す。FCM の水素吸着量は、すでに述べたように水素分子での最大水素吸着量である 2.34 mass% とほぼ一致した。FeNiCr 修飾 FCM では、すべての試料においてその水素分子での最大水素吸着量を上回る水素吸着量を示した。すなわち、FeNiCr は水素吸着における協同効果を発現したことがあらためて明らかとなった。また、その水素分子での最大水素吸着量からの増加量は FCM_8 が最大であり、FeNiCr 修飾量の増加にともない減少する傾向を示した。

実測より、高比表面積化および水素吸着における高い協同効果の発現の両立は、FCM_24 にて達成されている。一方、FCM_8 の金属修飾条件を維持した上での水蒸気賦活条件の変更等によるさらなる高比表面積化も、水素吸着量の増加のための方針のひとつになると考えられる。

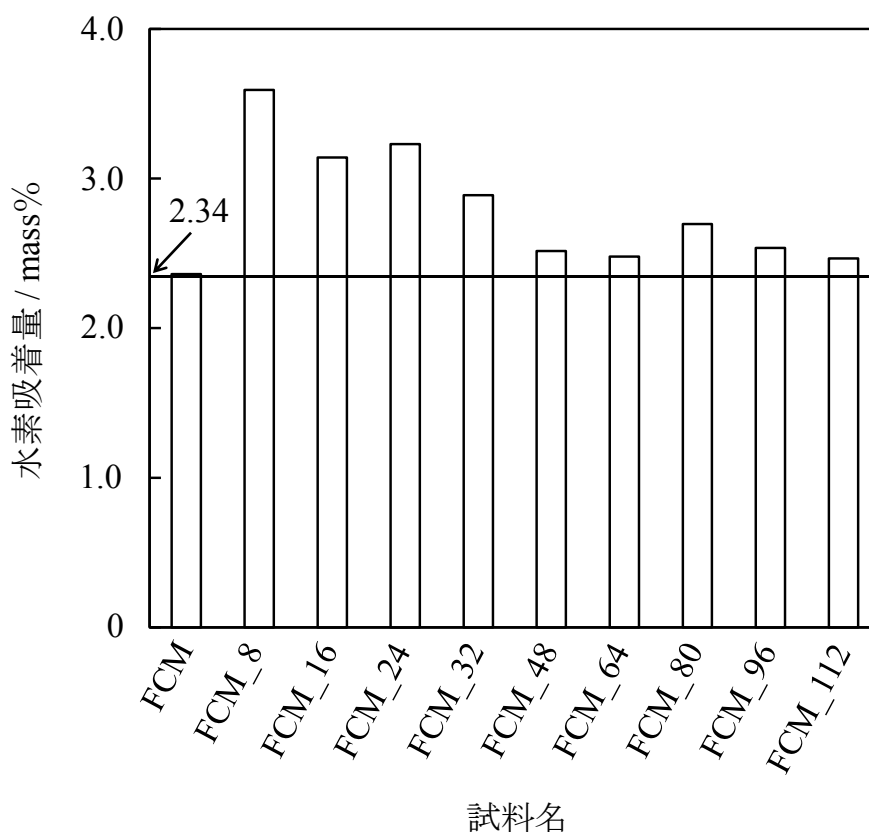


図 4-24 各試料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量

つぎに、室温での水素吸着放出等温線測定からも FeNiCr が水素吸着におよぼす影響を明らかにすることとした。

図 4-25 に FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の室温における水素吸着放出等温線を示す。室温においても FeNiCr を修飾することにより水素吸着量は増加した。しかしながら、すべての試料において室温における水素吸着量は 77 K における水素吸着量よりも減少した。これは、水素の物理吸着は低温が有利であることを示している。また、室温では FCM も含めて、少なくとも水素圧力 1 MPa までは水素吸着量は飽和に達しなかった。水素吸着量は FCM, FCM_112, FCM_48, FCM_24 の順に多くなり、この順序は図 4-21 にて示した 77 K における水素吸着量と一致した。

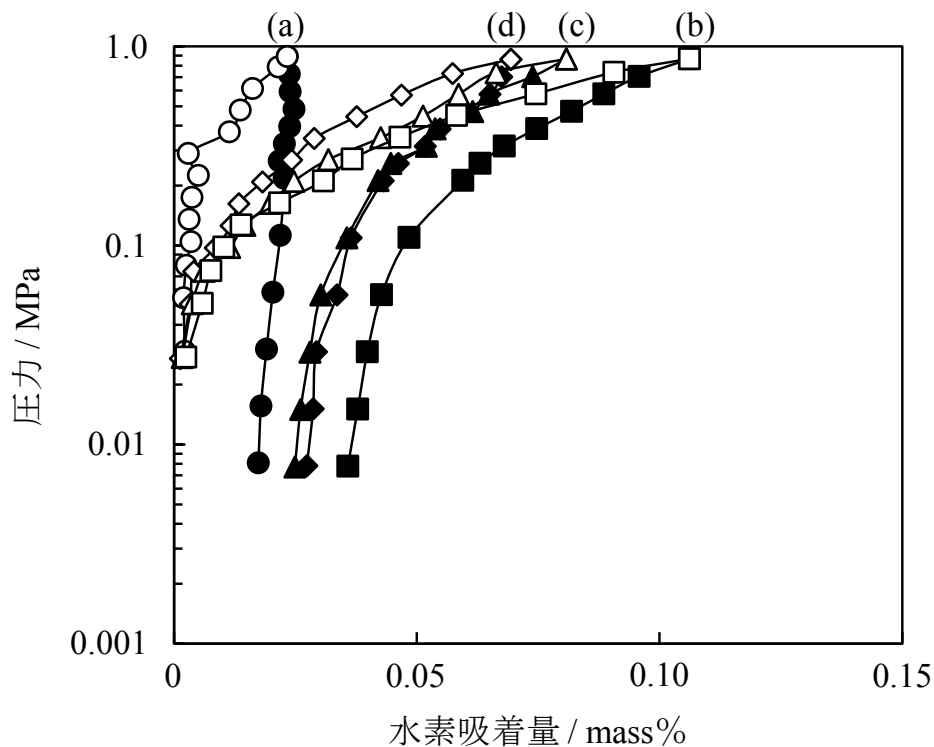


図 4-25 FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の室温における水素吸着放出等温線

(a) : FCM, (b) : FCM_24, (c) : FCM_48, (d) : FCM_112

白記号 : 吸着, 黒記号 : 放出

他の FeNiCr 修飾 FCM についても室温における水素吸着量を求めた。図 4-26 に各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と室温における水素吸着量の関係を示す。室温においてもすべての FeNiCr 修飾 FCM にて水素吸着量の増加が確認されたことから、FeNiCr は室温においても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。また、77 K と同様に FCM_24 が最大水素吸着量を示した。それ以上の仕込み金属アセチルアセトナート濃度では、水素吸着量は徐々に減少した。図 4-12 で示したように、仕込み金属アセチルアセトナート濃度の増加にともない金属粒子サイズも増大したことから、水素吸着特性の向上に効果的に働く金属は限定的になったものと示唆された。

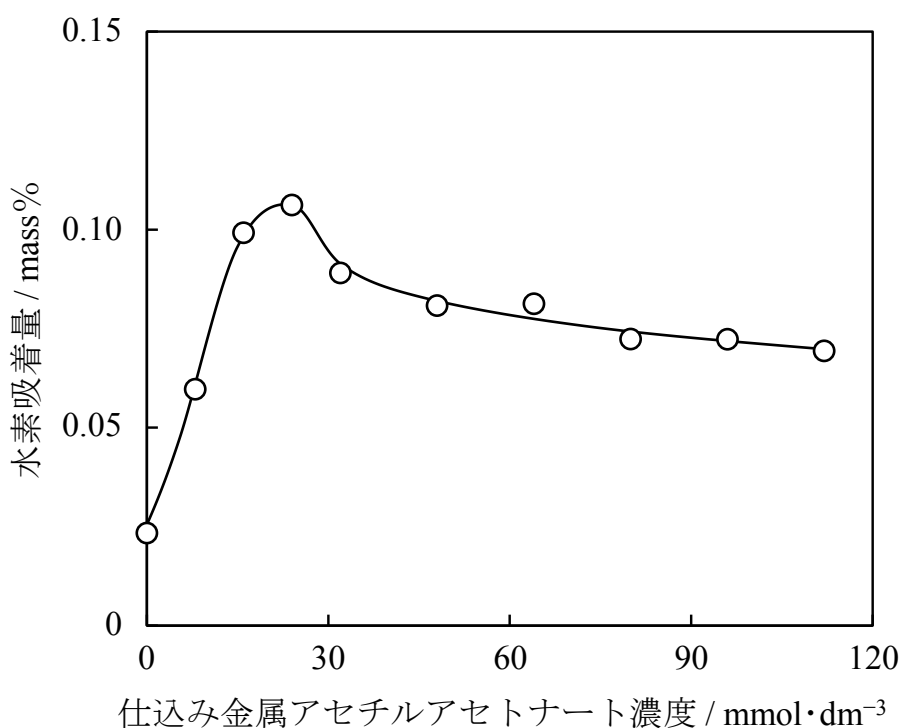


図 4-26 各試料の仕込み金属アセチルアセトナート濃度と室温における水素吸着量の関係

4.3.4 昇温脱離挙動

最後に、各試料の水素貯蔵処理後の水素昇温脱離挙動から、FeNiCr と炭素の複合サイトについて検討した。図 4-27 に水素貯蔵処理後の FeNiCr 粒子混合物、FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の水素昇温脱離プロファイルを示す。

(a) FeNiCr 粉末混合物からは水素放出は確認されなかった。(b) FCM からは約 830 K を中心とする幅広い温度域の水素放出が確認された。さらに、(c) FCM_24 では約 680 K からの水素放出も確認された。一方、(d) FCM_48 および (e) FCM_112 では水素放出は確認されなかった。適切な量の FeNiCr 修飾による、水素吸着に対して活性なサイトの形成が示唆された。また、このサイトの形成による原子状水素吸着の促進も考えられた。これは、図 4-22 で示したように、FCM_48 および FCM_112 は水素分子での最大水素吸着量に近い水素吸着量を示したこと、すなわち金属修飾量が過剰であり、協同効果への寄与が小さいことも支持した。なお、昇温脱離測定では水蒸気 H_2O およびメタン CH_4 等のガス放出がないことを確認している。したがって、観測された水素放出プロファイルは他のガスのフラグメントによるものではなく、放出された水素に基づくものである。

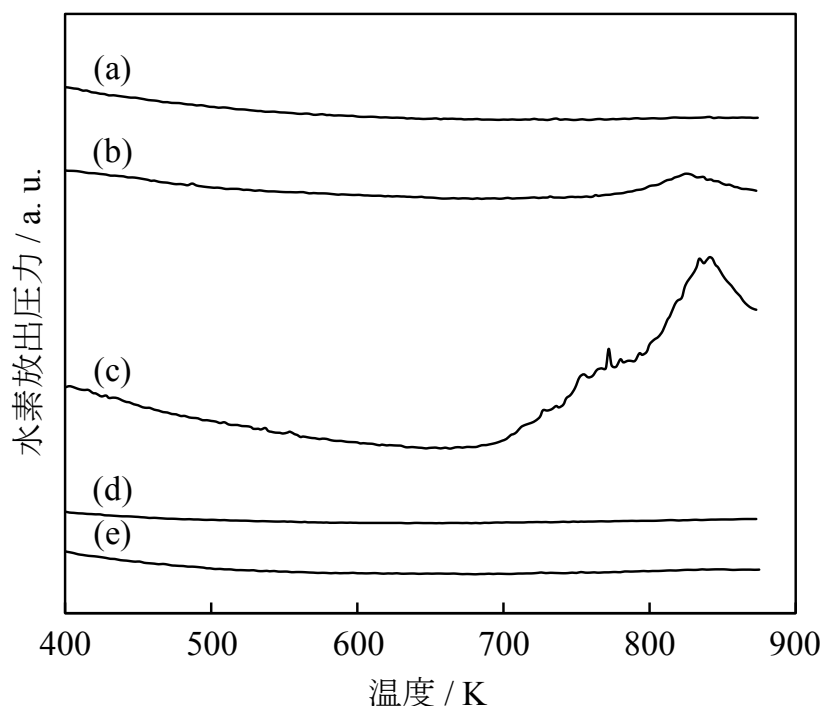


図 4-27 水素貯蔵処理後の FeNiCr 粒子混合物, FCM, FCM_24, FCM_48 および FCM_112 の水素昇温脱離プロファイル
(a) : FeNiCr 粒子混合物, (b) : FCM, (c) : FCM_24,
(d) : FCM_48, (e) : FCM_112

4.4 むすび

本章では、エレクトロスピング法により作製した FeNiCr アセチルアセトナート含有 PAN 繊維を炭化させることにより、追加の金属修飾工程を必要とせず目的とする FeNiCr 修飾 FCM を作製した。また、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比表面積および水素吸着放出特性におよぼす影響について検討した。

水蒸気賦活は試料の比表面積の増加に有効であった。適切な金属修飾量（仕込み金属アセチルアセトナート濃度： $24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）では、最大となるマイクロ細孔容積も確認された。すなわち、水素吸着には比表面積とともに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 はそれぞれの比表面積から求めた水素分子での最大水素吸着量（比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたり水素吸着量 2.34 mass% の関係性）を上回った。Ni は金属相として存在していたことから、水素分子解離効果が発現したと考えられる。FeNiCr 修飾による水素吸着における協同効果の発現を明らかにした。また、水素昇温脱離挙動からもその協同効果を支持する成果が得られた。

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

5.1 まえがき

第4章にて、3種の金属種 (Fe, Ni および Cr) と炭素材料の協同効果による水素吸着量の増加を明らかにするとともに、水素昇温脱離挙動から金属と炭素の複合サイトの形成について考察した。

そこで、水素吸着量の増加のためのさらなるアプローチとして、炭素材料への単なる金属の修飾ではなく、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-炭素複合サイトのより確実な形成を試みた。試料作製法として、アルコールを用いた化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法を用いた。このアルコール CVD 法では炭素材料の作製に加えて、金属の炭素固溶体や金属炭化物等の形成による金属と炭素の複合化が可能である。金属種としては、第4章に引き続き、Fe, Ni および Cr を選択した。さらに、本章ではアルコール CVD 法による金属と炭素の複合化の観点から、金属微粒子を用いることとした。各金属の本章における選択理由および特徴を下記に述べる。

Fe は 4.1 節でも述べたように、水素吸着に対して効果的に働く [87]。さらに、アルコール CVD 法における炭素の固溶が可能な金属 [72] としても選択した。Ni は第4章と同様に、水素分子を原子状に解離させる金属 [88] として選択した。また、試料の水素貯蔵後の水素放出温度に焦点を当てると、水素-炭素間の結合、または相互作用を弱める、すなわち炭素と強く結合する金属、換言すると炭化物を形成しやすい金属が必要であると考えた。その金属としては本論文で採用した Cr の他にも、表 5-1 に示す金属種 (Ca および Ti) が炭化物の標準生成エンタルピー [89] の観点から候補として挙げられる。しかし、Ca および Ti は水素との親和性が高いため、最終的に Cr を選択した。補足として、表 5-1 に Fe 炭化物および Ni 炭化物の標準生成エンタルピーも追記した。なお、本章で作製した試料の名称は、炭素材料への金属の修飾よりも金属と炭素の複合化に重点を置いていることから、FeNiCr-炭素複合材料とした。

金属種としての Fe, Ni および Cr と、作製法としてのアルコール CVD 法を組み合わせることにより、原子状水素の生成および吸着の促進がともに可能になると考えている。

表 5-1 金属炭化物の標準生成エンタルピー ([89]から一部抜粋)

金属種	炭化物	標準生成エンタルピー kJ·mol ⁻¹
Ca	CaC ₂	-59.8
Ti	TiC	-184.5
Cr	Cr ₃ C ₂	-80.8
	Cr ₇ C ₃	-161.9
	Cr ₂₃ C ₆	-364.8
Fe	Fe ₃ C	25.1
Ni	Ni ₃ C	67.4

また、この各金属粒子の混合方法として、メカノケミカル処理を導入した。このメカノケミカル処理は、固体や粉体に機械的エネルギーを加えることにより、粉砕や摩砕を行う方法である。この処理により、結晶や物質の構造変化、結合状態変化、相転移、さらには他の物質との相互作用等の様々な作用が引き起こされる[104, 105]。この時、微細化にともなう材料の表面積の増加とともに、結合先を失った表面原子および分子数の増加、すなわち活性化ももたらされる[104]。したがって、本章において、アルコール CVD 合成前にメカノケミカル処理を行うことにより、単に各金属粒子を混ぜ合わせた場合と比べて金属-炭素複合体の形成がより活発に行われることが期待される。

水素分子は主に炭素材料表面に吸着し、原子状水素も同様と考えられる。また、原子状水素は金属や様々な構造を有する金属-炭素複合体にも吸着することにより、水素吸着量の増加が見込まれる。さらに、試料内部での水素の取り込みも考えられる。そこで、はじめに本章における FeNiCr と炭素の複合化による水素吸着放出特性の発現について検討した。

アルコール CVD 法では 2.4 節でも述べたように、金属に固溶した炭素が析出するため、金属表面は炭素質で被覆された状態になると考えられる。また、一部の炭素は金属内に固溶して、または金属炭化物として存在するため、試料内部に

水素に対して活性なサイトが生成していると考えた。そこで、図 5-1 に示すように、作製した金属-炭素複合材料の摩砕による複合材料内部の活性サイトの露出を試みた。この摩砕処理が水素吸着放出特性，とくに水素吸着における協同効果の向上におよぼす影響についても検討した。

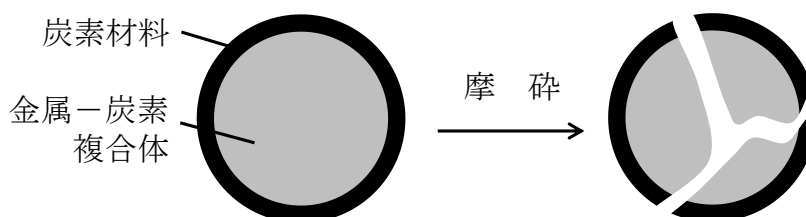


図 5-1 摩砕による金属-炭素複合材料の形状変化 模式図

5.2 試料および実験方法

a 試料

金属粒子として、パウダーテック (株) 製微粉鉄粉 IOA-10 (Fe, 平均粒径 10.57 μm , 純度 95.46%), JFE ミネラル (株) 製ニッケル超微粉 NFP201S (Ni, 平均粒径 0.20 μm , 成分 Cl < 0.003%, O 0.7%) および (株) 光正製脱ガス電解金属クロム粉 (Cr, 粒径 < 10 μm , 純度 \geq 99.50%) を用いた。また、炭素供給源として、関東化学 (株) 製メタノール (Methanol, CH_3OH , 純度 99%) を用いた。

b 実験方法

図 5-2 に FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料作製のためのフローシートを示す。なお、鉄粒子，ニッケル粒子およびクロム粒子はメカノケミカル処理前まで別々に処理した。各金属粒子を窒素雰囲気下にてステンレス乳鉢で 15 min 粉碎した。粉碎金属粒子をオートクレーブに仕込み，温度 653 K で 1 h 真空排気した後，同温度にて 1.1 MPa 水素導入 5 min と真空排気 5 min のサイクルを 6 回行った。その後，水素化処理として同温度および同圧力にて 1 h 水素導入し，水素圧力を維持したまま室温まで放冷した。放冷した試料を再度同条件で粉碎することにより，粉碎金属 (Fe, Ni および Cr) 水素化処理物を作

製した。作製した 3 種類の金属水素化処理物を窒素雰囲気下にて、(株) 石川工場製石川式攪拌らいかい機 (AGZ 型) を用いて 1 h メカノケミカル処理することにより、粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物 (重量比 Fe : Ni : Cr = 1 : 1 : 1) を作製した。得られた水素化処理混合物をシリコンウェハ (面積 $1.0 \times 4.0 \text{ cm}^2$) 上に表面を覆うように均一に載せ、メタノール 5 cm^3 を入れたるつぼとともに (株) マイクロフェーズ製卓上ナノ粒子気相生成装置 MPNP に仕込んだ。チャンバー内の圧力を 0.007 MPa に維持しつつ、最高温度を 973 K として図 5-3 で示したアルコール CVD 合成の温度条件にて FeNiCr-炭素複合材料を作製した。また、粉碎 FeNiCr-炭素複合材料は、得られた複合材料を窒素雰囲気下にてステンレス乳鉢で 15 min 摩砕処理することにより作製した。

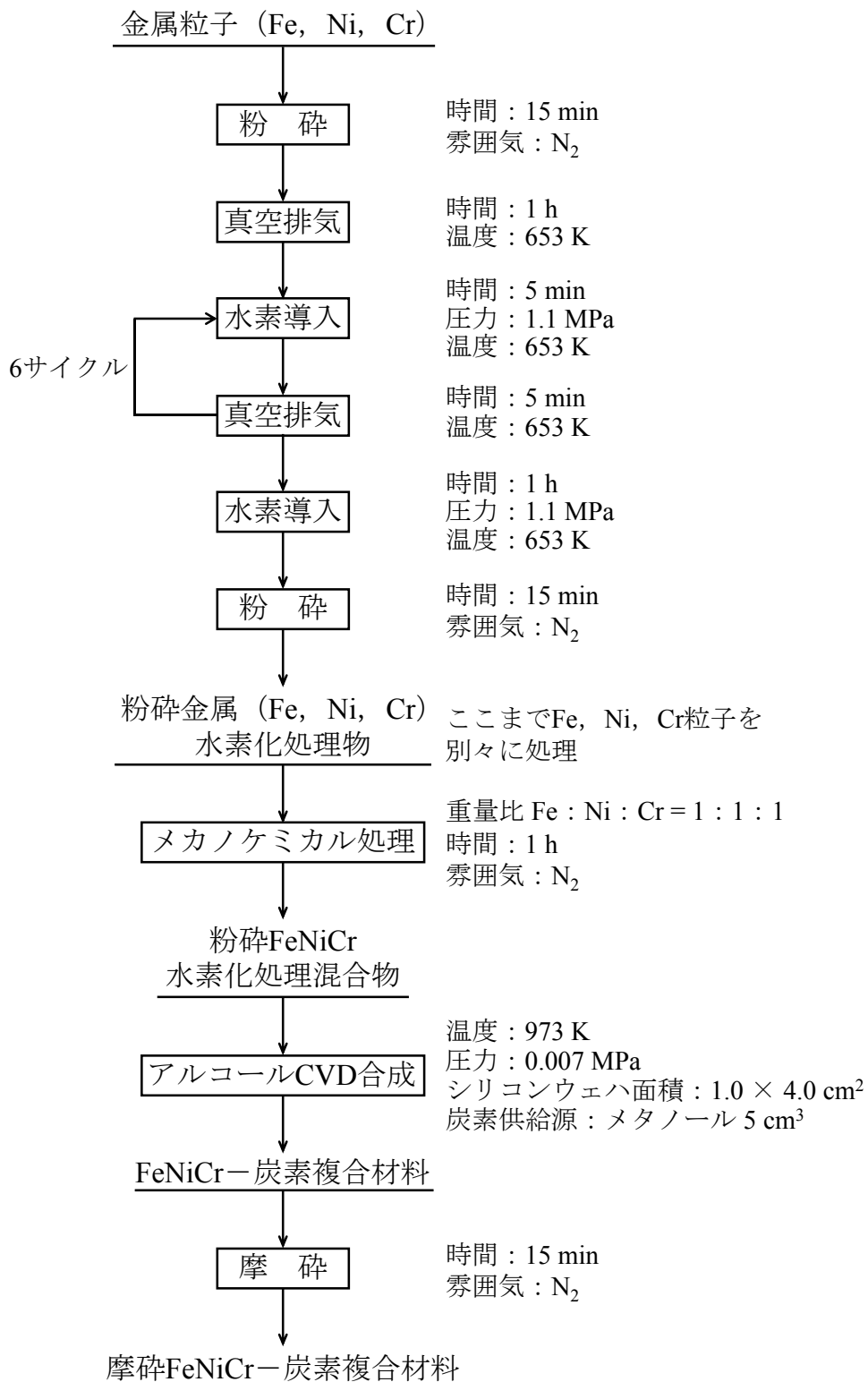


図 5-2 FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料
作製のためのフローシート

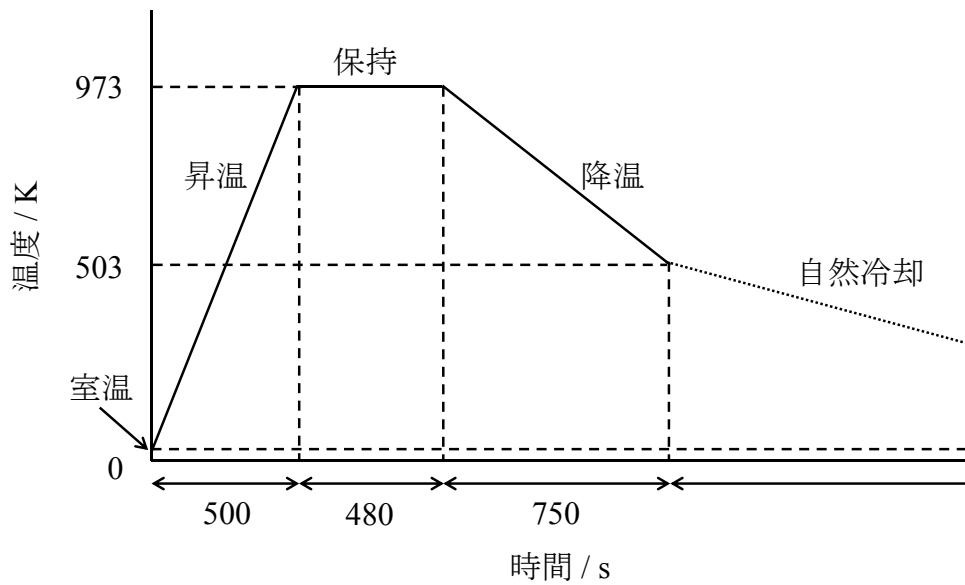


図 5-3 アルコール CVD 合成の温度条件

5.3 実験結果および考察

5.3.1 材料特性

図 5-4 に各金属粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a) Fe および (c) Cr 粒子は不定形であった。一方、(b) Ni 粒子は球状であった。これは、Ni 粒子が原料の塩化 Ni を加熱、気化させ、水素と反応させる CVD 法により合成されているためである[106].

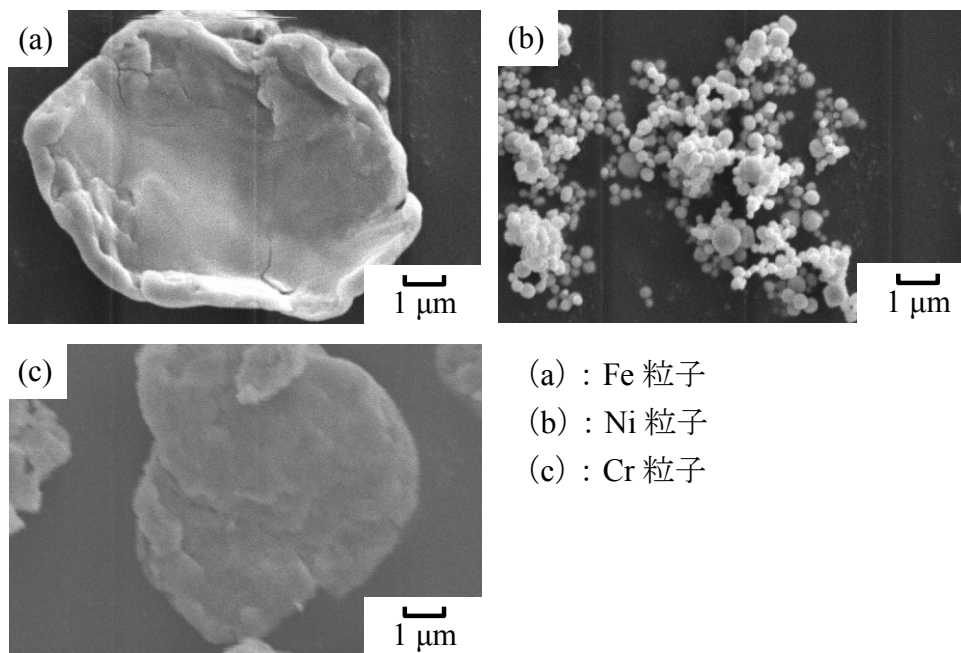


図 5-4 各金属粒子の走査型電子顕微鏡写真

つぎに、図 5-5 に粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の走査型電子顕微鏡写真を示す。同箇所について、(a)、(b)、(c) の順に高倍率にて観察した。金属粒子に様々な大きさのクラックが生じたことが確認された。また、さらに微細な金属粒子もみられた。これらの形状変化は活性化処理や水素化処理による金属膨張や水素脆化、さらに粉碎やメカノケミカル処理による微細化が複合的に影響したものと考えられる。

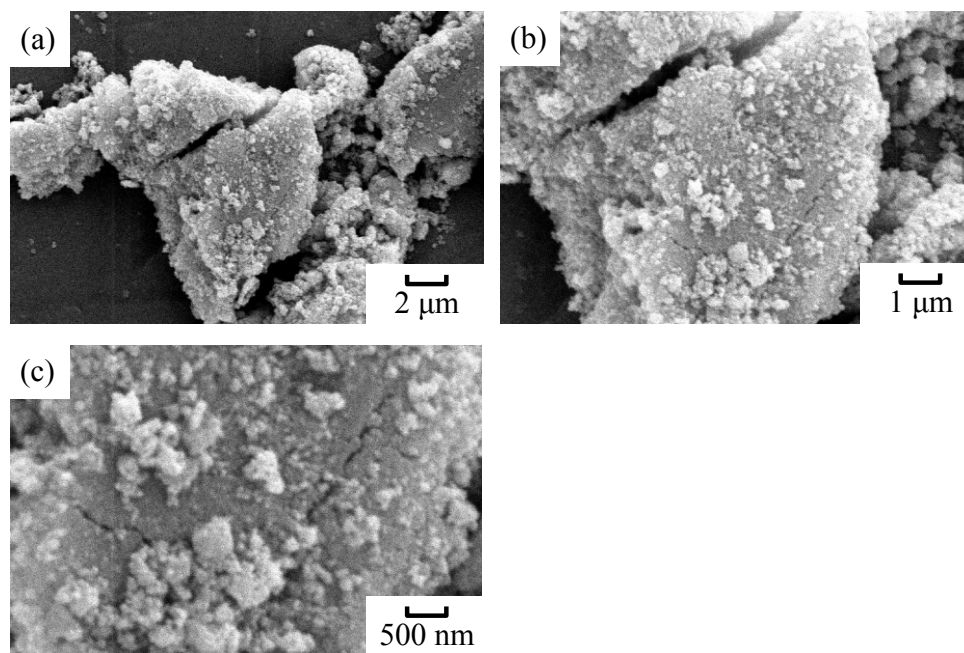


図 5-5 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の走査型電子顕微鏡写真

そこで、上記の各処理の効果を比表面積から確認した。表 5-2 に各金属 (Fe, Ni および Cr) 粒子、粉碎各金属 (Fe, Ni および Cr) 水素化処理物、FeNiCr 混合物および粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の比表面積を示す。Fe 粒子および Cr 粒子の比表面積はきわめて小さく、また測定精度の観点から $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と表記した。また、Ni 粒子は図 5-4 に示したように球状であり、他の粒子より小さいためにそれらの粒子よりはわずかに大きい比表面積 ($1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を示した。粉碎、活性化および水素化処理により各金属の比表面積はわずかに増加した。また、これらの金属粒子をサンプル容器内に同じ条件 (重量比 Fe : Ni : Cr = 1 : 1 : 1) で入れ、手動にて混合した試料 (FeNiCr 混合物と表記) の比表面積は $1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。一方、メカノケミカル処理も行っている粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の比表面積は $49.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、約 31 倍となった。活性化処理および水素化処

理に加えて、メカノケミカル処理と、一連の処理工程が金属粒子の比表面積の大幅な増加に寄与していることが示された。とくに、メカノケミカル処理は効果的であった。メカノケミカル処理をはじめとする乾式粉碎では、微粒子の凝集による見かけの表面積の減少[104]が懸念される。実際、図 5-5 で示したように凝集は確認されたが、それ以上に微細化およびクラックの形成による表面積の増加効果が大きいことが示された。このメカノケミカル処理が金属粒子に作用していたことが明らかとなったことから、金属表面の活性化効果も期待される。さらに、その活性化は FeNiCr-炭素複合材料の作製にも関与するものと考えられる。

表 5-2 各金属 (Fe, Ni および Cr) 粒子, 粉碎各金属 (Fe, Ni および Cr) 水素化処理物, FeNiCr 混合物および粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の比表面積

試料	比表面積 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Fe粒子	0
Ni粒子	1.2
Cr粒子	0
粉碎Fe水素化処理物	2.2
粉碎Ni水素化処理物	3.2
粉碎Cr水素化処理物	3.4
FeNiCr混合物	1.6
粉碎FeNiCr水素化処理混合物	49.2

粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物を用いて、FeNiCr-炭素複合材料を作製した。また、作製した FeNiCr-炭素複合材料を摩砕することにより、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料も作製した。図 5-6 に摩砕前後の FeNiCr-炭素複合材料の走査型電子顕微鏡写真を示す。摩砕前の (a) FeNiCr-炭素複合材料では、表面に多層カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) の形成が確認され (後述の図 5-17 参照), 比表面積は $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。一方, (b) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では摩砕処理による炭素材料の塊化や金属-炭素複合体と推測されるものの露出がみられた。一方, 比表面積は $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり, 摩砕が FeNiCr-炭素複合材料の比表面積におよぼす影響は軽微であった。

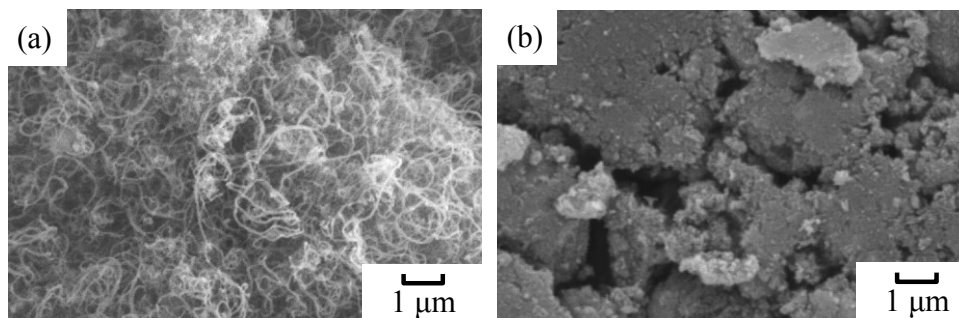


図 5-6 摩砕前後の FeNiCr-炭素複合材料の走査型電子顕微鏡写真

(a) : FeNiCr-炭素複合材料, (b) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

図 5-7 に FeNiCr-炭素複合材料の透過型電子顕微鏡写真を示す. 炭素材料の先端に金属が存在していることが確認された. これは金属から炭素材料が生成および成長したことに加えて, その炭素材料の成長にともない金属も移動したことによるものと考えられる.

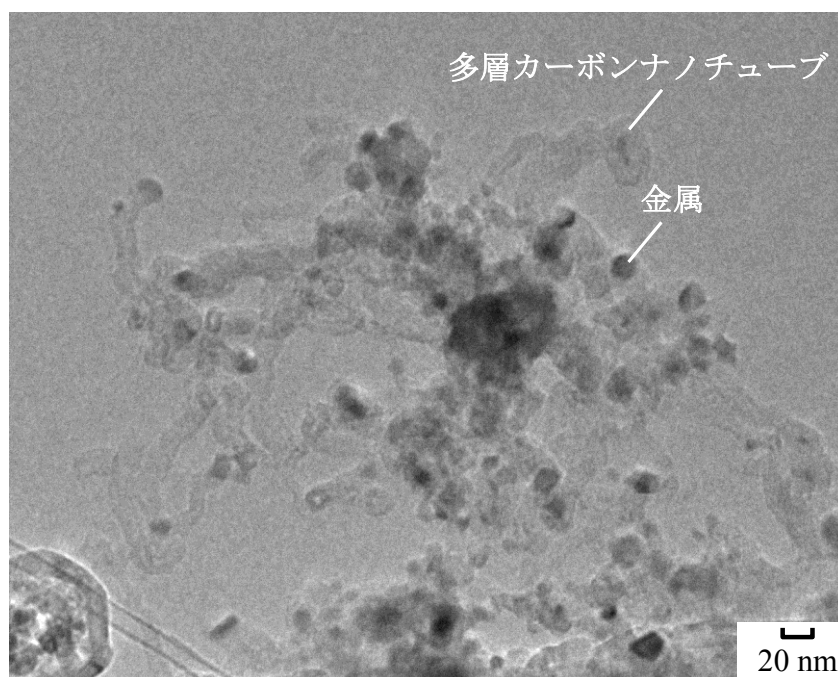


図 5-7 FeNiCr-炭素複合材料の透過型電子顕微鏡写真

ここで、比較として各金属粒子単体を用いて、同様のアルコール CVD 合成条件にて金属-炭素複合材料を作製した。図 5-8 に Fe-炭素複合材料、Ni-炭素複合材料および Cr-炭素複合材料の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a) Fe-炭素複合材料では図 5-6 (a) FeNiCr-炭素複合材料と類似した形状の炭素材料の生成が確認されたが、その生成量は減少した。(b) Ni-炭素複合材料では球状の Ni 粒子を全体的に被覆するように炭素材料が存在していた。(c) Cr-炭素複合材料では板状とみられる形状をしていた。生成した炭素材料の形状は金属種により異なり、とくに Ni 粒子を用いることで、他金属とは異なる特徴的な複合材料が作製された。金属種として Ni を、炭素供給源としてメタンを用いた場合には、グラフェン膜が合成されることが報告されている[107, 108]。さらに、その合成では 1 層または 2 層のグラフェンが Ni 表面の 87%を被覆することが明らかとなっている[107]。したがって、本研究においても Ni では粒子を被覆するようにグラフェンやグラファイトが存在していることが示唆された。

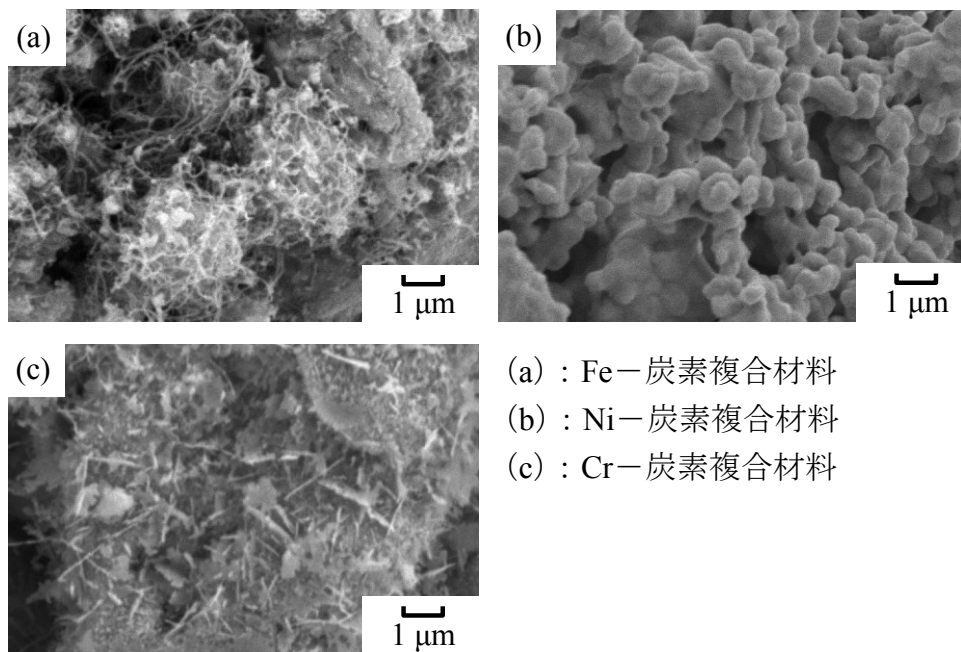


図 5-8 Fe-炭素複合材料、Ni-炭素複合材料および Cr-炭素複合材料の走査型電子顕微鏡写真

表 5-3 に Fe-炭素複合材料, Ni-炭素複合材料および Cr-炭素複合材料の比表面積を示す. 複合化後も比表面積はきわめて小さいものであった. とくに Ni-炭素複合材料の比表面積は小さく, 測定精度の観点からも $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と表記した. 炭素材料の形成による比表面積の増加は確認されなかった.

表 5-3 Fe-炭素複合材料, Ni-炭素複合材料および Cr-炭素複合材料の比表面積

試料	比表面積 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Fe-炭素複合材料	0.6
Ni-炭素複合材料	0
Cr-炭素複合材料	1.2

また, 表 5-4 に各金属-炭素複合材料の CHN 元素組成を示す. 金属単体使用時と FeNiCr 使用時で炭素割合に明確な差異が確認された. 図 5-6 および図 5-8 の走査型電子顕微鏡写真からも, 炭素材料の生成量に差異がみられた. アルコール CVD 合成に用いた各金属単体と粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物の違いは, メカノケミカル処理の有無である. したがって, このメカノケミカル処理により, 金属が活性化されたことが示された.

表 5-4 各金属-炭素複合材料の CHN 元素組成

試料	炭素 mass%	水素 mass%	窒素 mass%
Fe-炭素複合材料	11.43	0	0.10
Ni-炭素複合材料	0.94	0	0
Cr-炭素複合材料	2.08	0	0.04
FeNiCr-炭素複合材料	74.23	0.01	0.07

図 5-9 に FeNiCr-炭素複合材料の熱重量・示差熱曲線を示す。質量減少は約 670–900 K 間において観測された。示差熱分析より、823 K に発熱ピークが観測されたことから、炭素質成分の分解が起きたものと考えられる。また、重量減少がほぼ一定となった時の減少率は約 75 mass%であり、この値は表 5-4 で示した FeNiCr-炭素複合材料の炭素割合とほぼ一致した。さらに、空気雰囲気での測定のために、650 K 付近での金属の酸化と考えられる約 0.7 mass%のわずかな質量増加も観測された。

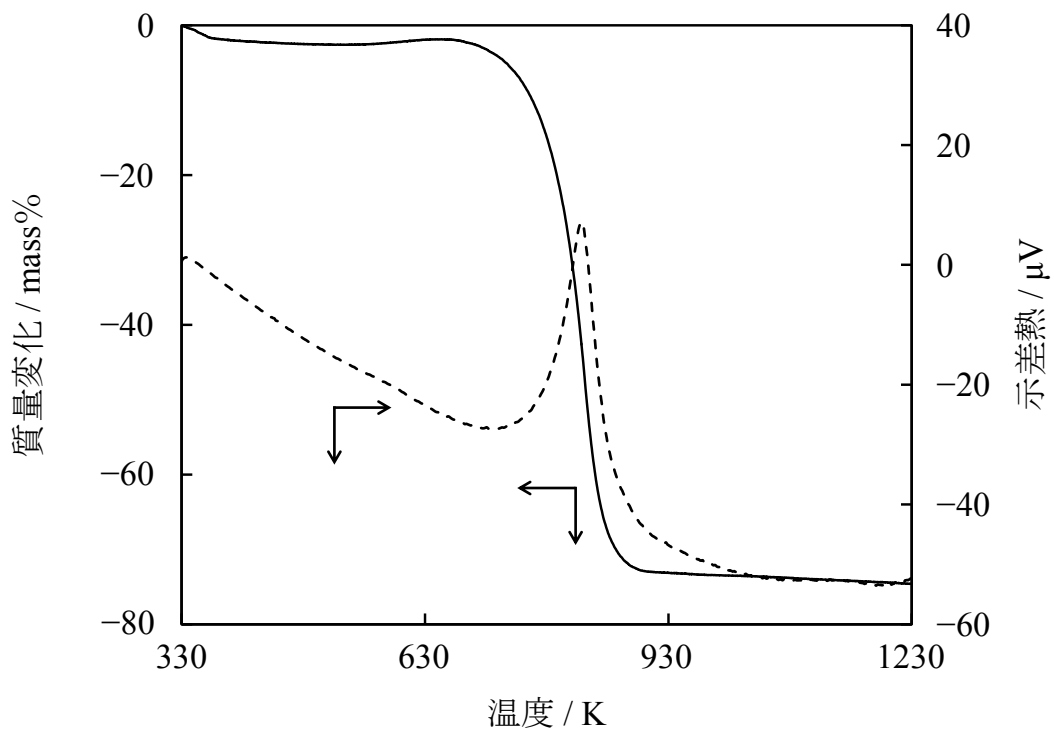


図 5-9 FeNiCr-炭素複合材料の熱重量・示差熱曲線
 実線：質量変化，破線：示差熱
 雰囲気：空気
 昇温速度：7 K・min⁻¹

図 5-10 に粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の窒素吸着放出等温線を示す. 金属と炭素の複合化により, 窒素吸着量は増加した. また, FeNiCr-炭素複合材料では相対圧 1 付近においても窒素吸着等温線が飽和点に達することはなく, 窒素吸着量は急激に増加した. この窒素吸着量の増加現象は, マクロ細孔 (サイズが 50 nm より大きい細孔) または外表面によるものである[54]. 一方, 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料ではその現象は確認されなかった. これは, 図 5-6 で示したように, 摩砕による炭素材料の形状変化が影響したものと考えられる.

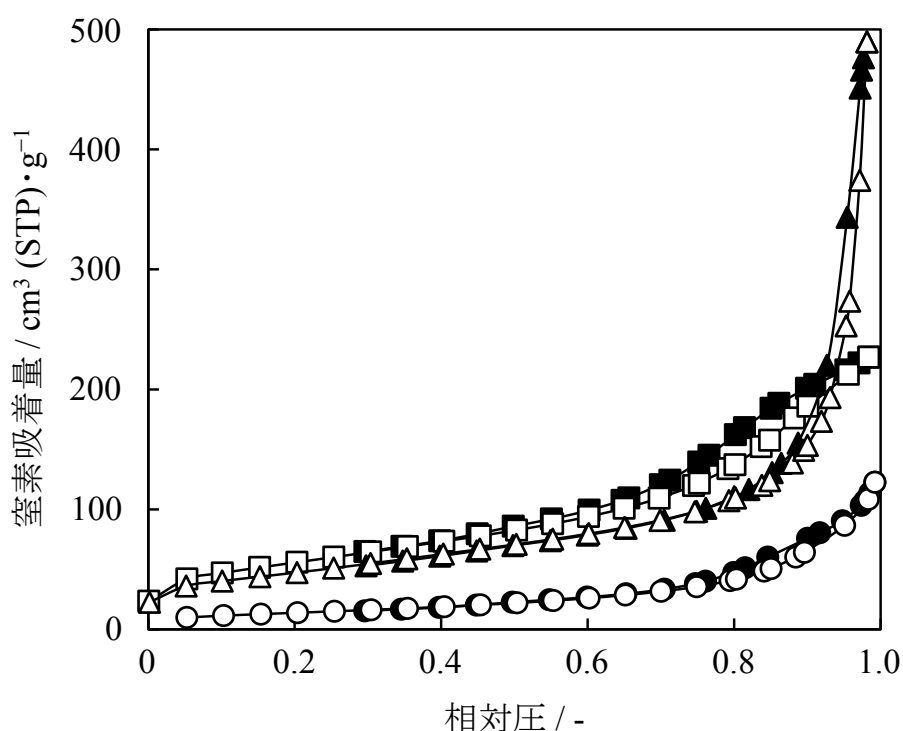


図 5-10 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の窒素吸着放出等温線

白記号：吸着，黒記号：放出

○, ●：粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物

△, ▲：FeNiCr-炭素複合材料

□, ■：摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

また, これらの試料についてマイクロ細孔容積およびメソ細孔容積を装置付属解析ソフトにより求めたが, マイクロ細孔容積は算出されなかった. 一方, メソ細孔容積については表 5-5 に示すとおりであり, 軽微ではあるが金属と炭素の複合化によるメソ細孔容積の増加が確認された.

表 5-5 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および
摩砕 FeNiCr-炭素複合材料のメソ細孔容積

試料	メソ細孔容積 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物	0.13
FeNiCr-炭素複合材料	0.38
摩砕 FeNiCr-炭素複合材料	0.28

さらに, 図 5-11 にそれらの試料のメソ細孔径分布を示す. FeNiCr-炭素複合材料の細孔分布は細孔径 10 nm 付近までは減少したが, それ以降は細孔径 50 nm 付近までおおよそ同じ分布で存在していることが明らかとなった. 一方, 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では細孔径が大きくなるにつれて細孔分布は小さくなった. また, 細孔径が約 20 nm より大きい範囲での細孔分布は, 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物と類似していた.



図 5-11 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および
摩砕 FeNiCr-炭素複合材料のメソ細孔径分布

- : 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物
- △ : FeNiCr-炭素複合材料
- : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

ここまで、試料の表面観察，組成，比表面積および多孔質特性等について述べた。また，粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物は各金属（Fe，Ni および Cr）単体，またそれらの金属の単なる混合物とは異なる特性を有していることが明らかとなった。そこで，さらなる構造評価を行った。

はじめに，図 5-12 に Fe 粒子および Fe-炭素複合材料の X 線回折図形を示す。アルコール CVD 合成後も Fe の回折ピークがみられ，さらに炭化物 Fe₃C の生成が確認された。

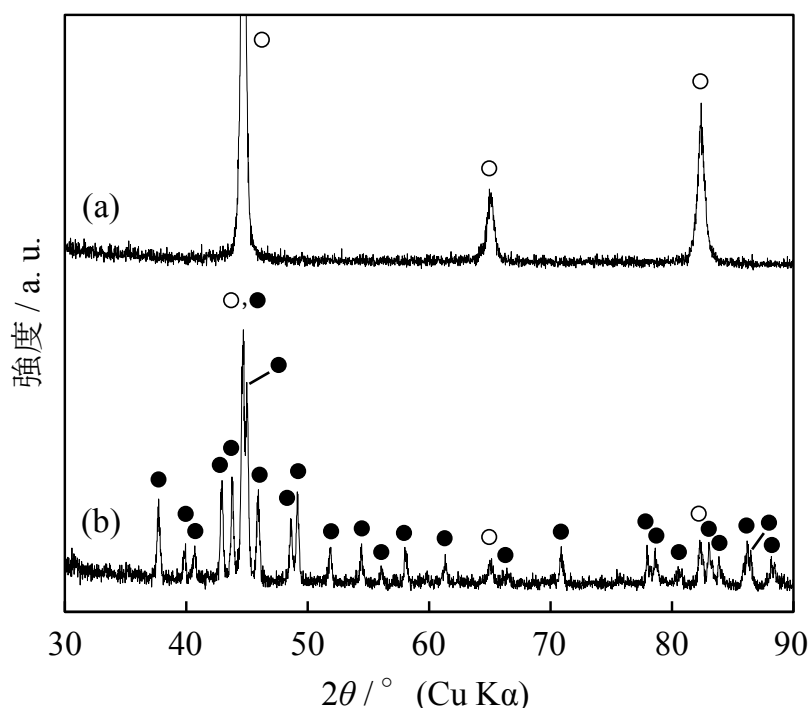


図 5-12 Fe 粒子および Fe-炭素複合材料の X 線回折図形
 (a) : Fe 粒子, (b) : Fe-炭素複合材料
 ○ : Fe (# 01-089-7194), ● : Fe₃C (# 00-035-0772)

図 5-13 に Ni 粒子および Ni-炭素複合材料の X 線回折図形を，図 5-14 に Cr 粒子および Cr-炭素複合材料の X 線回折図形を示す。Ni を用いた場合には，Ni 炭化物の形成は確認されなかった。一方，Cr では少なくとも 2 種類の炭化物（Cr₂₃C₆ および Cr₇C₃）および酸化物（Cr₂O₃）の生成が確認された。この Cr 酸化物は，アルコール CVD 合成で用いたメタノール由来の酸素との反応により生成したと考えられる。

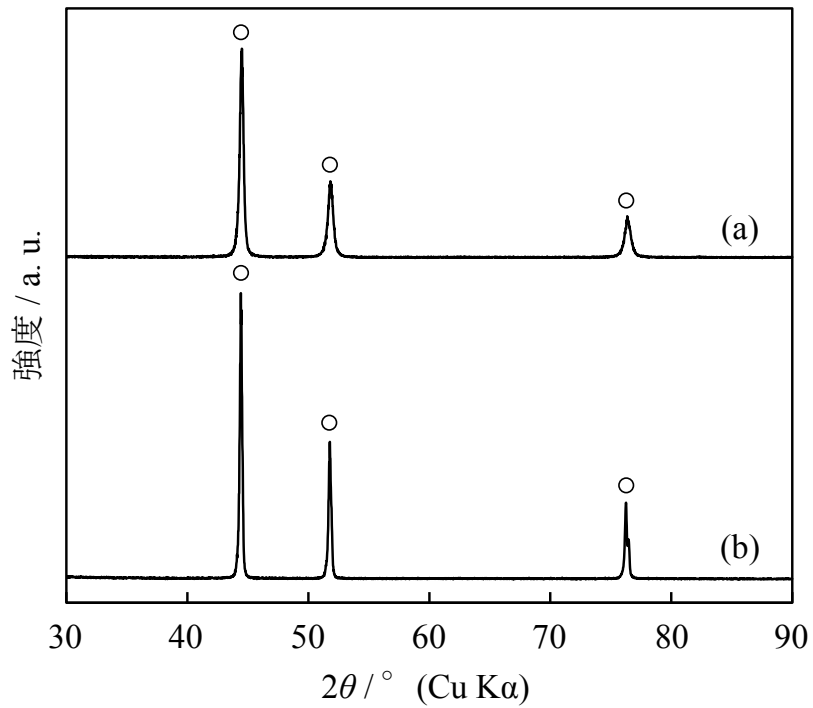


図 5-13 Ni 粒子および Ni-炭素複合材料の X 線回折図形
 (a) : Ni 粒子, (b) : Ni-炭素複合材料
 ○ : Ni (# 01-070-0989)

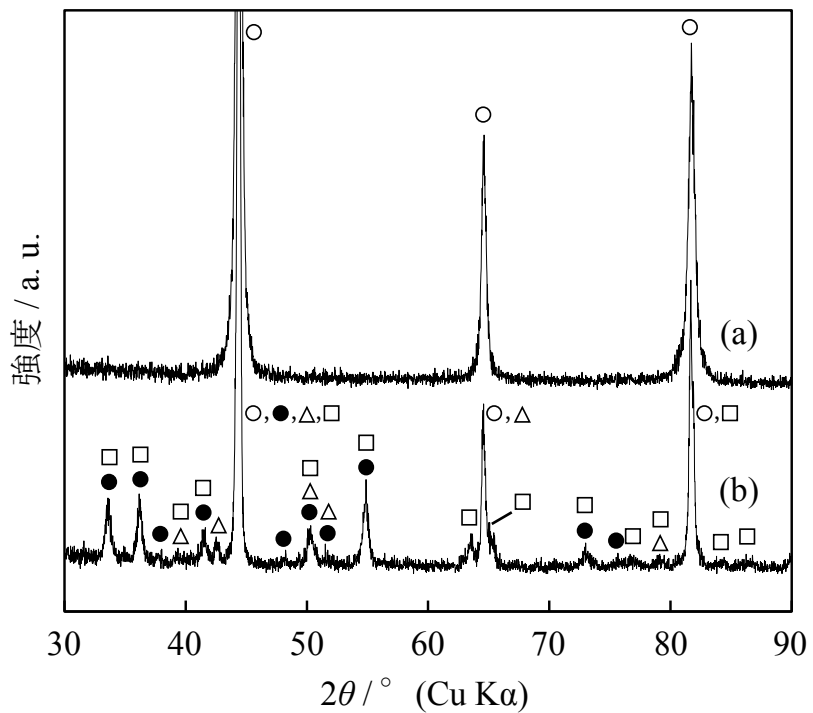


図 5-14 Cr 粒子および Cr-炭素複合材料の X 線回折図形
 (a) : Cr 粒子, (b) : Cr-炭素複合材料
 ○ : Cr (# 00-006-0694), ● : Cr₂₃C₆ (# 00-035-0783)
 △ : Cr₇C₃ (# 00-036-1482), □ : Cr₂O₃ (# 00-006-0504)

図 5-15 に粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物の X 線回折図形を示す。ややブロードであるが、メカノケミカル処理後も Fe, Ni および Cr それぞれの回折ピークが確認された。すなわち、本章のメカノケミカル処理条件は金属の活性化には十分有効と考えられるが、新たな相形成までのエネルギーはないことが示唆された。また、新たに Fe_3O_4 の回折ピークが確認された。メカノケミカル処理により金属が活性化し、酸化しやすい Fe が酸化物を形成したと考えられる。Fe が酸化物を形成することにより、少なくとも Ni は酸化されず、目的とする Ni の水素分子解離効果が発現しやすい状況が維持されているものと考えている。

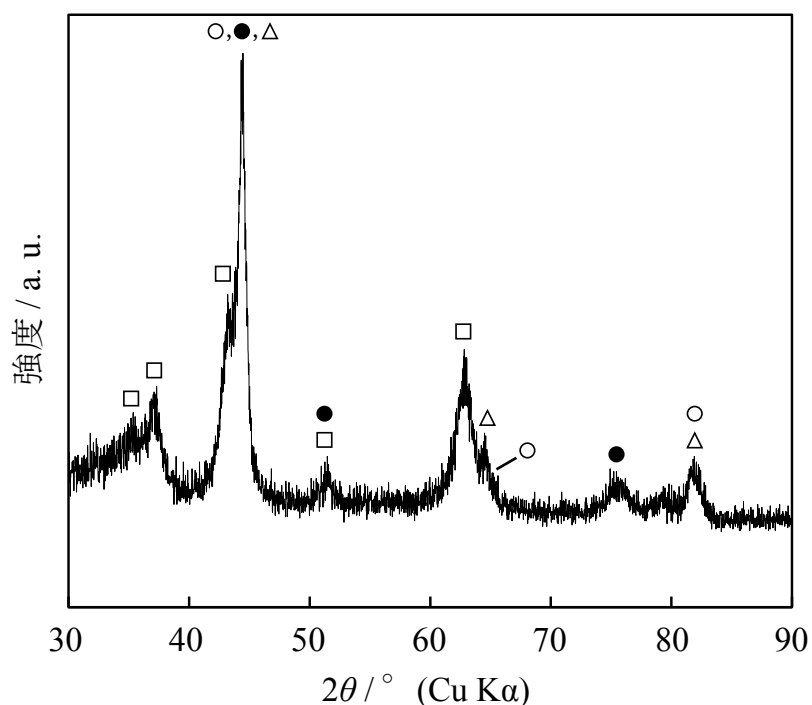


図 5-15 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物の X 線回折図形

○ : Fe, ● : Ni, △ : Cr
□ : Fe_3O_4 (#01-072-2303)

図 5-16 に FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の X 線回折図形を示す。どちらの試料においても $2\theta = 25.9^\circ$ および 43.8° にそれぞれグラファイトの(002)面および(100)面に由来するピークが確認された[7-9]。この回折ピークは摩砕後も同角度であった。また、摩砕によりその回折ピークの強度は減少した。(b) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では、 $2\theta = 44.6^\circ$ 、 65.0° および 82.2° の回折ピーク (図 5-16 中に ∇ で表記) が新たに確認された。これらの回折ピークは少なくとも Fe および Cr と一致していたことから、摩砕による内部露出が示された。この摩砕による効果は Ni も同様であると考えられるが、 $2\theta = 51.0^\circ$ 付近の回折ピークは摩砕前でも確認されたことから、Ni は FeNiCr-炭素複合材料作製の段階で、すでに表面や表面付近にも金属相として存在していると示唆された。図 5-4 に示したように、Ni 粒子は Fe 粒子および Cr 粒子よりも粒子サイズが小さいことも理由のひとつと考えられる。

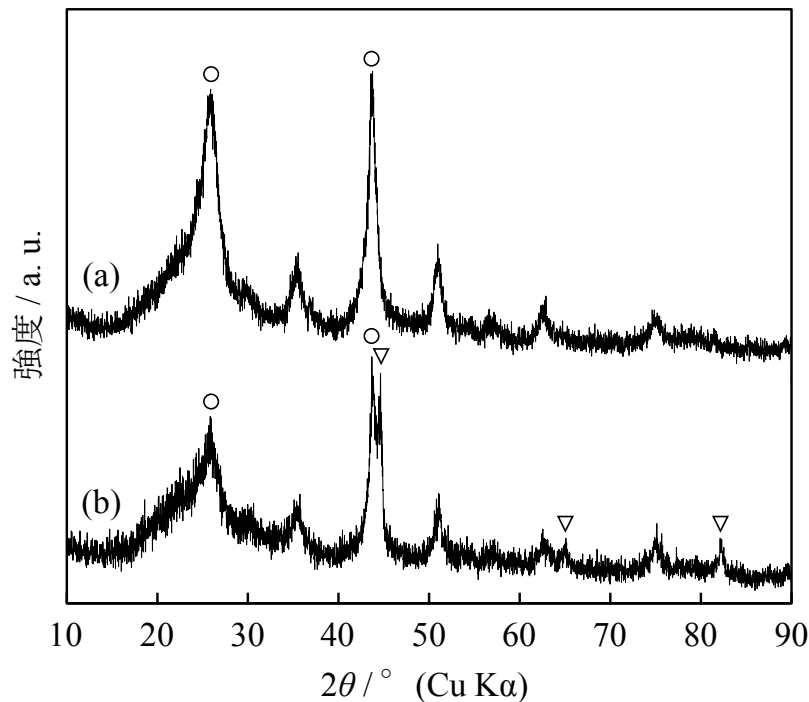


図 5-16 FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の X 線回折図形

(a) : FeNiCr-炭素複合材料

(b) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

○ : グラファイト

▽ : 新たに観測された回折ピーク

図 5-17 に粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料のラマンスペクトルを示す. (b) FeNiCr-炭素複合材料および (c) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料どちらにおいても, 低波数側の構造欠陥に由来する D バンドピークおよび高波数側のグラファイト化炭素に由来する G バンドピークが確認された[8, 9, 70, 102]. 表 5-6 に FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比を示す. FeNiCr-炭素複合材料では I_D/I_G 比が 1 以下, すなわち炭素材料の炭素六員環構造の秩序性が比較的大きいことが示された. 一方, 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では I_D/I_G 比が 1 以上となった. これは, 摩砕によりグラファイト構造の崩壊および欠陥等が引き起こされたためと考えられる.

また, (b) FeNiCr-炭素複合材料のラマンスペクトルは, 多層 CNT[102]と類似していた. さらに, 単層 CNT の場合には 200 cm^{-1} 以下の波数域にラジアルブリージングモード (Radial Breathing Mode, RBM) ピークが現れる[109]が, FeNiCr-炭素複合材料ではその RBM ピークは確認されなかった. したがって, アルコール CVD 合成により生成した CNT は多層 CNT と決定された.

一方, (c) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料でみられた約 684 cm^{-1} の小さなピークおよび $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 間のわずかなピーク群は, (a) 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物で確認されたピークとほぼ一致した. したがって, それらのピークからも, 摩砕による内部金属の露出が明らかとなった.

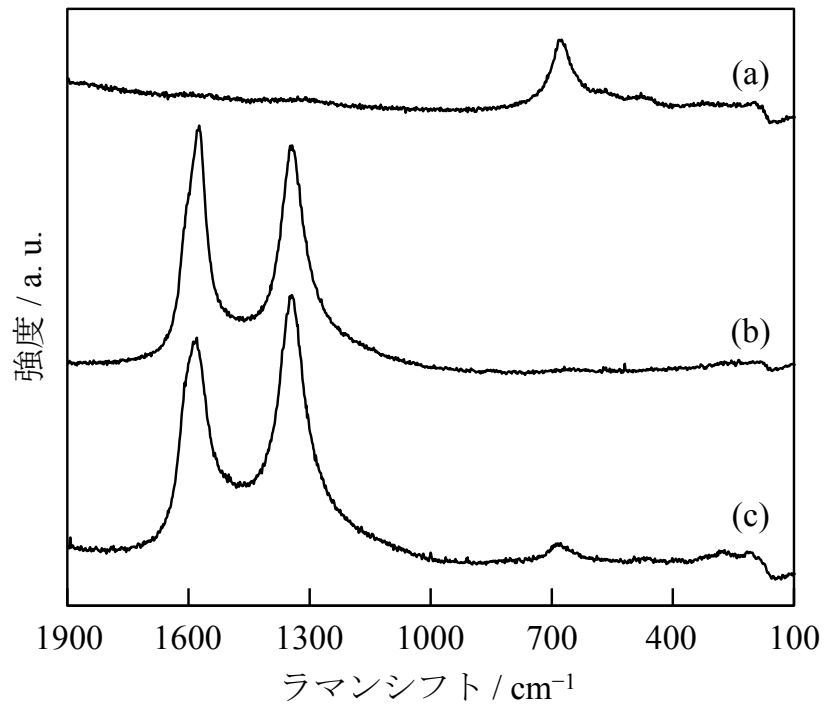


図 5-17 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および
 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料のラマンスペクトル
 (a) : 粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物
 (b) : FeNiCr-炭素複合材料
 (c) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

表 5-6 FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の
 G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比

試料	Gバンドピーク cm^{-1}	Dバンドピーク cm^{-1}	I_D/I_G 比 -
FeNiCr-炭素複合材料	1573	1344	0.94
摩砕FeNiCr-炭素複合材料	1579	1344	1.13

図 5-16 および図 5-17 より，摩砕による内部の露出が確認された．そこで，イオンスパッタリングによる深さ方向の X 線光電子分光測定からのさらなる確認を行った．図 5-18 にスパッタリングを用いた FeNiCr-炭素複合材料の広域 X 線光電子分光スペクトルを示す．各元素の結合エネルギー[110]を基に同定したところ，(a) スパッタリングなしの FeNiCr-炭素複合材料では各金属（Fe, Ni および Cr）のピークは確認されず，C 1s ピークのみであった．一方，スパッタリングを行うことにより，それらの各金属 2p ピークが確認された．したがって，試料表面は炭素で被覆されていることがあらためて示された．

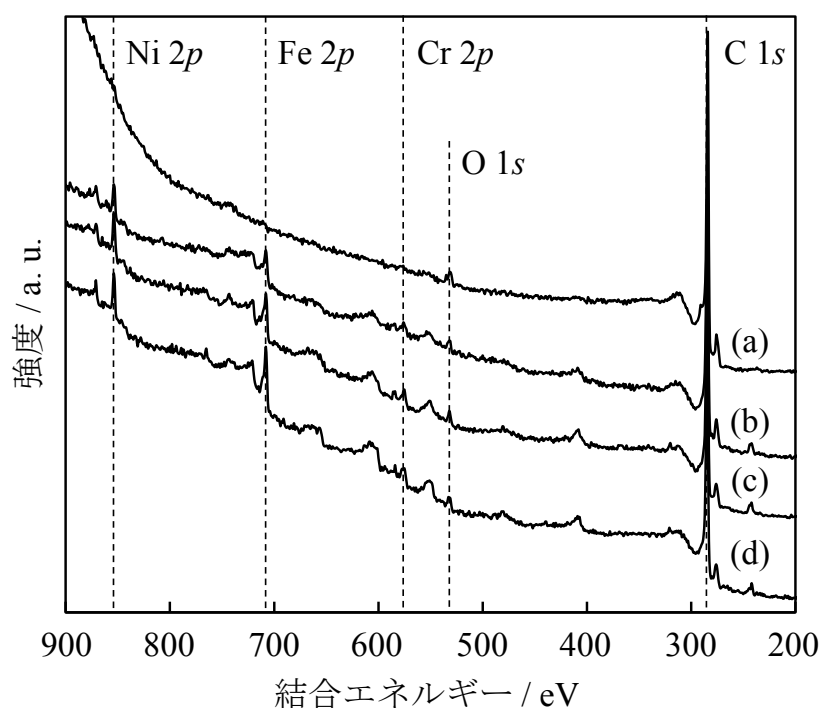


図 5-18 スパッタリングを用いた FeNiCr-炭素複合材料の広域 X 線光電子分光スペクトル
 スパッタリング回数 / (a) : 0, (b) : 1, (c) : 2, (d) : 4

測定条件

装置：(株) 島津製作所製 X 線光電子分光分析装置 ESCA-3400

線源：Mg K α

加速電圧：10 kV，電流：20 mA

測定時間：0.1 s

積算回数：10 回

スパッタリング時間：30 s

5.3.2 水素吸着放出特性

図 5-19 に FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における水素吸着放出等温線を示す. (a) FeNiCr-炭素複合材料および (b) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素吸着等温線測定終了時の平衡水素吸着量はそれぞれ 0.61 mass% (水素圧力: 0.78 MPa) および 1.13 mass% (水素圧力: 0.77 MPa) であり, 摩砕を行うことにより水素吸着量は約 1.9 倍となった.

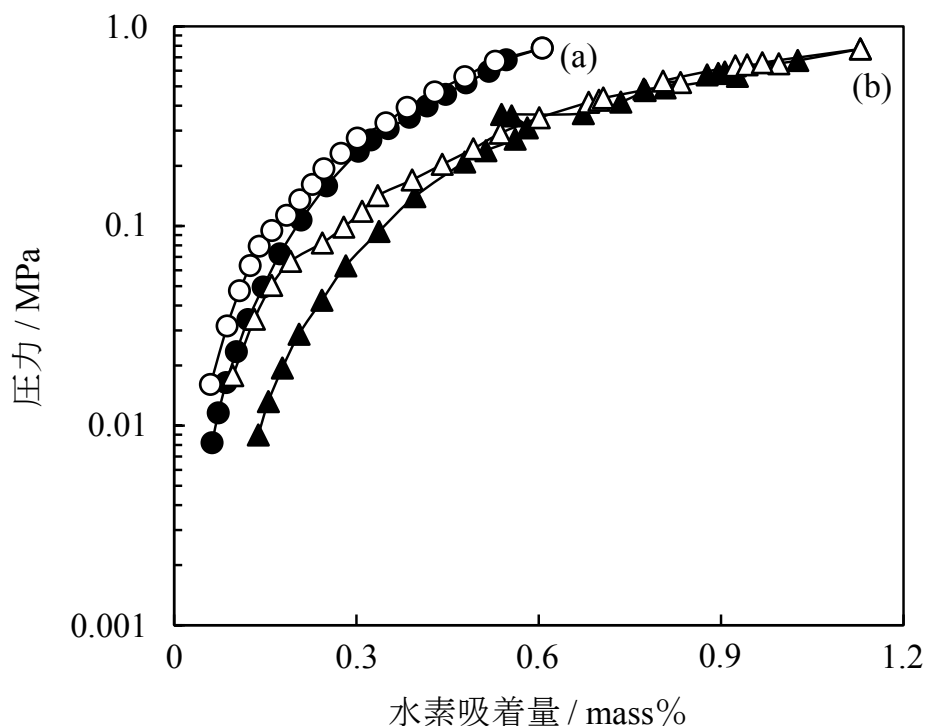


図 5-19 FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における水素吸着放出等温線
(a) : FeNiCr-炭素複合材料, (b) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料
白記号 : 吸着, 黒記号 : 放出

図 5-20 に FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量を示す。また、FeNiCr-炭素系での比較として、第 4 章 (図 4-24) のデータを追加した。FeNiCr-炭素複合材料は摩砕の有無にかかわらず水素分子での最大水素吸着量である 2.34 mass% を上回り、さらに第 4 章で作製した試料よりも増加した。摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量は、水素分子での最大水素吸着量の約 2.9 倍に達した。2.3.3 節で述べたように、原子状水素吸着では水素分子吸着に対して、水素吸着量は最大で 3 倍となることから、高効率な原子状水素吸着が起きていることが示唆された。

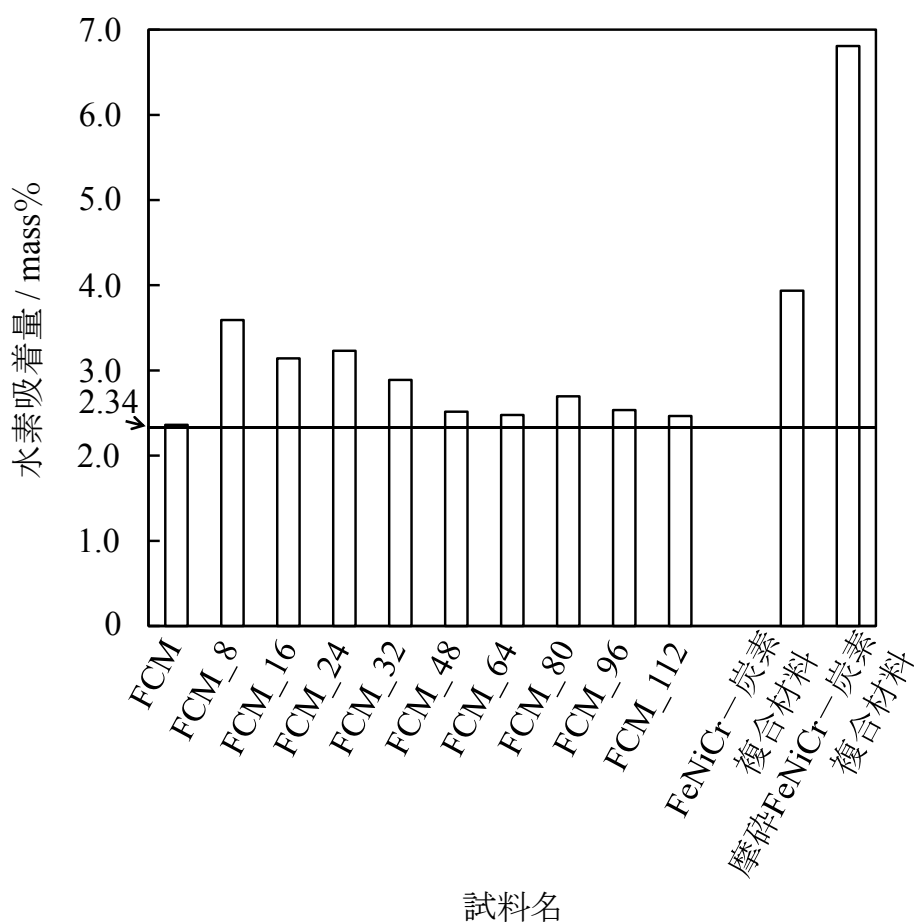


図 5-20 第 4 章で作製した試料, FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量

また、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量は、システムとしての考慮も必要であるが、DOE の目標水素貯蔵量である 6.5 mass% を達成した。比表面積の増加が今後の方針のひとつとなりうる。金属 (FeNiCr) -炭素複合材料の水素貯蔵材料としての可能性が示された。

そこで、試料中の金属 (Fe, Ni および Cr) が水素と反応して、水素化物 (FeH, NiH および CrH) を生成するという仮説を立て、原子状水素による水素吸着量の増加の可能性について以下のとおり検討した。

作製した試料 1 g は、表 5-4 よりおおよそ 0.26 g の金属成分と 0.74 g の炭素質物質から構成されていると算出できる。また、粉砕 FeNiCr 水素化処理混合物の比表面積は表 5-2 で示したように $49.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であることから、比表面積 $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ は金属成分 $49.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の 26% と炭素質成分 $207 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の 74% (計算値) の線形結合として考えることができる。したがって、0.26 g の金属成分が水素と反応して水素化物を生成する場合に取り込まれる水素量は 0.0046 g となる。一方、0.74 g の炭素質成分に取り込まれる水素量は、前述の比表面積と水素分子での最大水素吸着量の関係から 0.0036 g となり、合計水素量は 0.0082 g (約 0.81 mass%) と求められる。摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の実測水素吸着量は、この金属水素化物の生成という通常では考慮しない予測のもとで算出した水素量を上回っていた。このことから、金属により水素分子が解離し、炭素材料に吸着するという協同効果の可能性が示された。図 5-19 にて示したように、低水素圧領域でやや不可逆的な水素の吸放出が確認されたことは、金属-炭素複合サイトへの原子状水素吸着が存在しているためと考えている。

図 5-21 および図 5-22 に、FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料それぞれの 77 K における繰り返し水素吸着等温線を示す。この繰り返し水素吸着等温線測定前には毎回 653 K での真空排気、活性化処理および再真空排気を行った。なお、1 回目の水素吸着等温線は図 5-19 で示した水素吸着等温線と同一である。どちらの試料においても水素吸着挙動および水素吸着量の再現性が確認された。

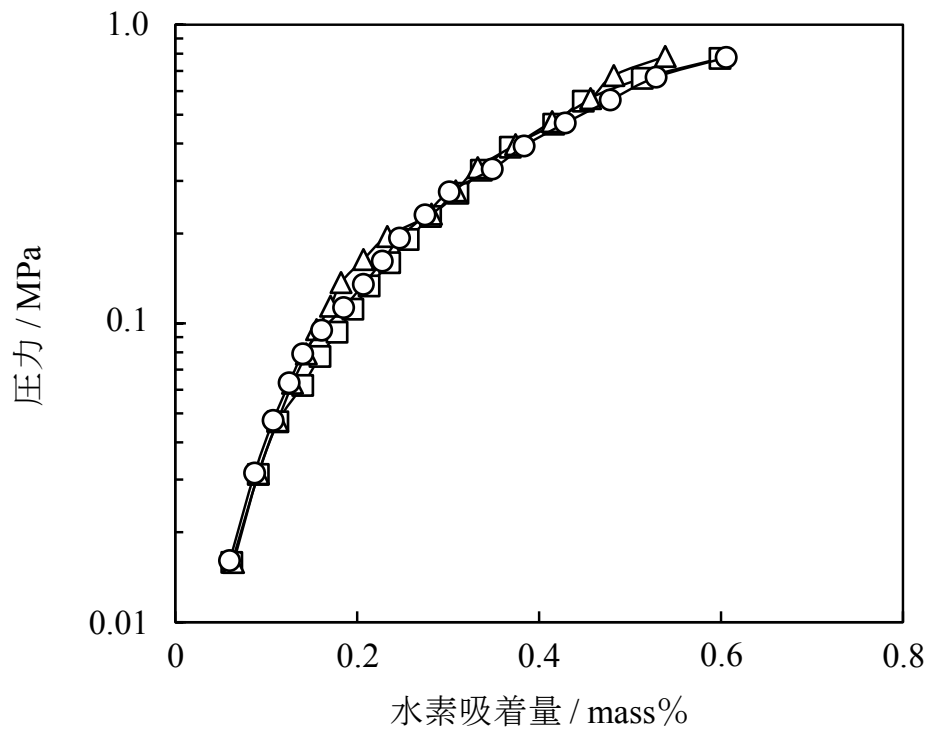


図 5-21 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における繰り返し水素吸着等温線
 ○ : 1 回目, △ : 2 回目, □ : 3 回目

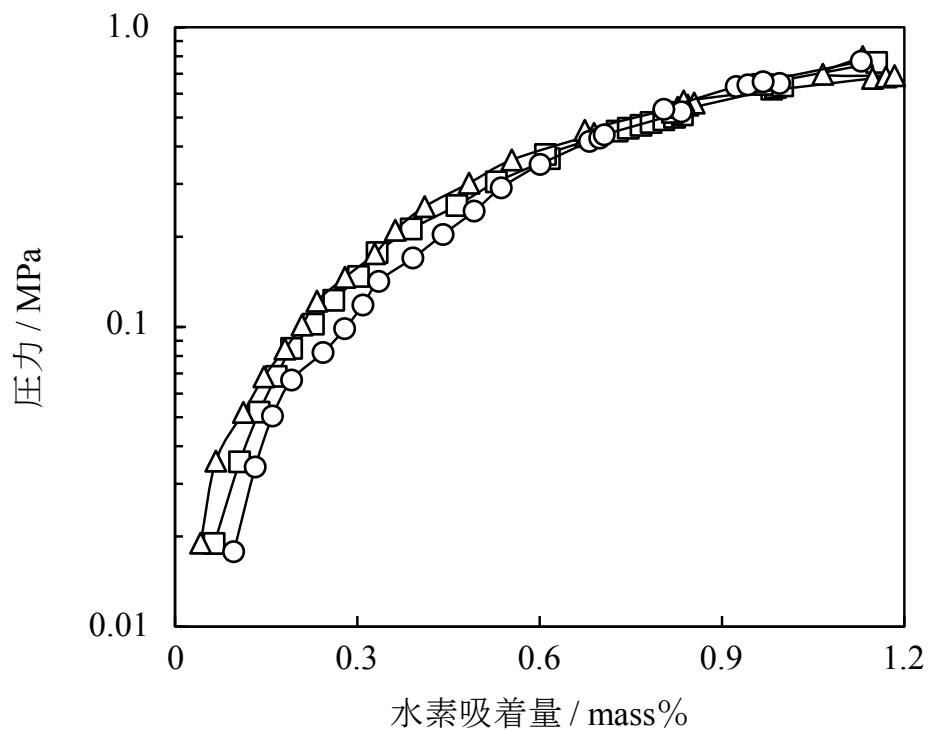


図 5-22 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の 77 K における繰り返し水素吸着等温線
 ○ : 1 回目, △ : 2 回目, □ : 3 回目

5.3.3 昇温脱離挙動

試料の水素貯蔵処理後の水素昇温脱離挙動から、FeNiCr-炭素複合材料の水素放出特性およびその水素放出特性におよぼす摩砕の影響について検討した。はじめに、金属種、またその組み合わせによる影響を明らかにするため、FeNiCr-炭素複合材料に加えて、Fe-炭素複合材料およびFeNi-炭素複合材料の水素貯蔵処理後の水素放出挙動を測定した。図5-23にそれらの試料の水素昇温脱離プロファイルを示す。(a) Fe-炭素複合材料からは、水素放出は確認されなかった。一方、(b) FeNi-炭素複合材料では、温度の上昇にともない徐々に水素を放出することが確認された。さらに、(c) FeNiCr-炭素複合材料では、約720 K付近にピークを持つ幅広い水素放出が確認された。Crの複合化は、水素放出温度の低温化に有効であった。

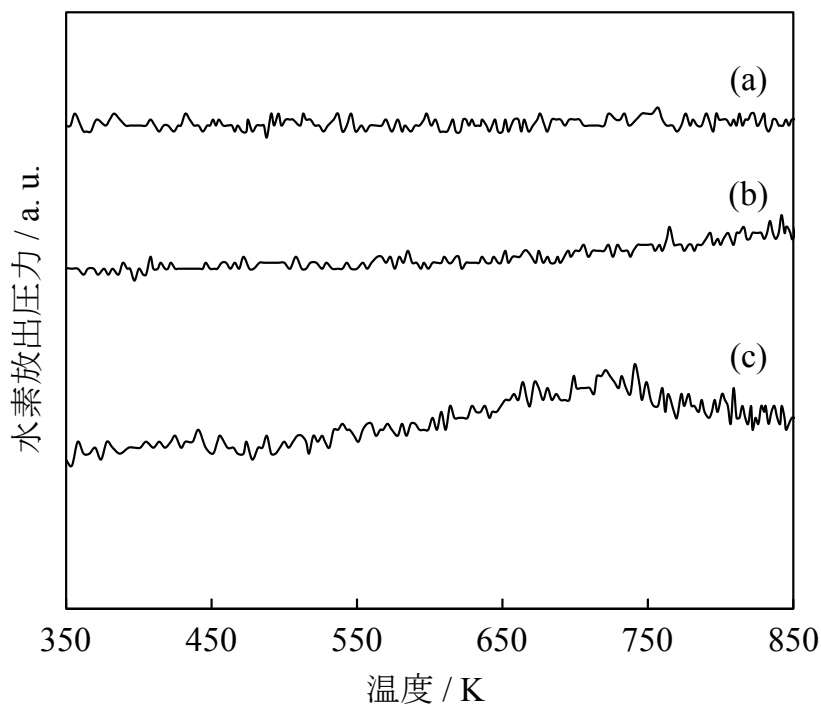


図 5-23 水素貯蔵処理後の Fe-炭素複合材料、FeNi-炭素複合材料および FeNiCr-炭素複合材料の水素昇温脱離プロファイル

- (a) : Fe-炭素複合材料
- (b) : FeNi-炭素複合材料
- (c) : FeNiCr-炭素複合材料

図 5-23 より, FeNiCr の組み合わせが効果的であることが確認された. そこで, さらなる検討を行った. 図 5-24 に粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および水素貯蔵処理後の摩砕前後の FeNiCr-炭素複合材料の赤外吸収スペクトルを示す. (c) 水素貯蔵処理後の FeNiCr-炭素複合材料では, 約 2845 cm^{-1} および 2920 cm^{-1} に C-H 間の伸縮振動と考えられる吸収ピークがわずかに観測された. 3.6 節で述べた水素化条件では, 少なくとも炭素材料の水素化が起きたものと示唆された. 一方, (d) 水素貯蔵処理後の摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では明確な吸収ピークはみられず, 全波数域にノイズが生じた. これは (a) 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物においても確認されたことから, 摩砕により露出した金属の影響と考えられる.

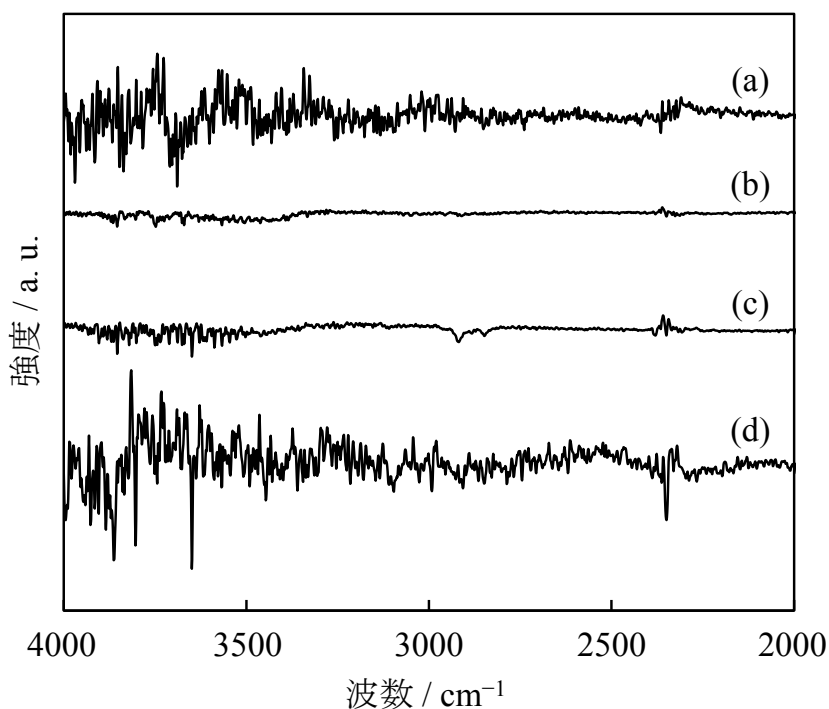


図 5-24 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および水素貯蔵処理後の摩砕前後の FeNiCr-炭素複合材料の赤外吸収スペクトル

- (a) : 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物
- (b) : FeNiCr-炭素複合材料
- (c) : FeNiCr-炭素複合材料 (水素貯蔵処理後)
- (d) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料 (水素貯蔵処理後)

図 5-25 に水素貯蔵処理後の粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物, FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素昇温脱離プロファイルを示す. (a) 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物からの水素放出は確認されなかった. (b) FeNiCr-炭素複合材料の水素昇温脱離プロファイルは図 5-23 (c) と同一の昇温脱離プロファイルである. この FeNiCr-炭素複合材料から放出された水素は図 5-24 で示したように, 一部の炭素と結合した水素由来と推測することもできるが, 協同効果が関与する原子状水素由来の可能性も考えられる. 一方, (c) 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料からは 420 K 付近にピークをもつ明確な水素放出が確認された.

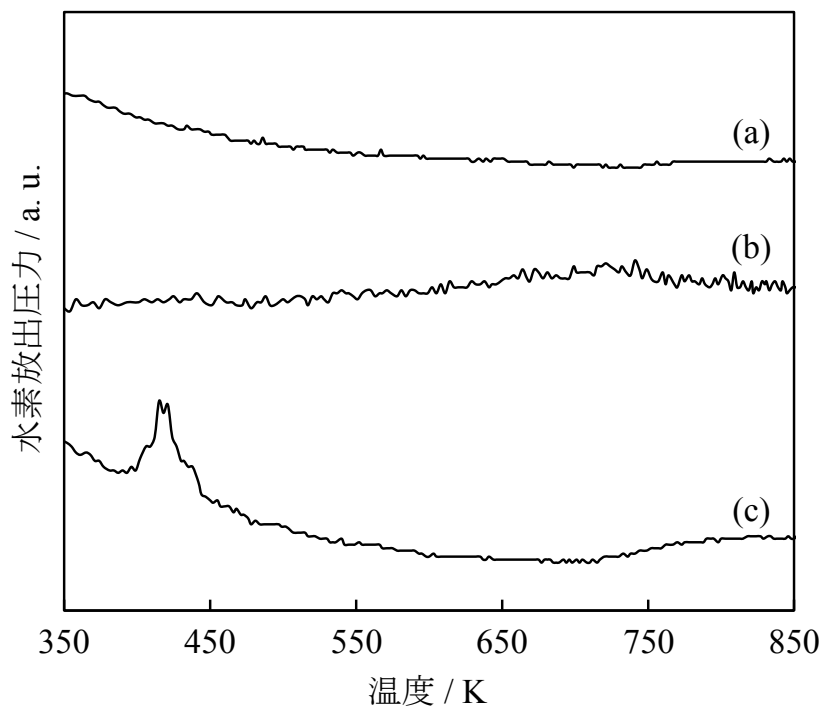


図 5-25 水素貯蔵処理後の粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物,
FeNiCr-炭素複合材料および摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の
水素昇温脱離プロファイル
(a) : 粉碎 FeNiCr 水素化処理混合物
(b) : FeNiCr-炭素複合材料
(c) : 摩砕 FeNiCr-炭素複合材料

摩砕 FeNiCr-炭素複合材料では低温度での水素放出が確認されたことから、水素ガスの代替として水素・重水素混合ガスを用いて同様に貯蔵させ、その放出ガス種および放出ガス量の比について確認した。

図 5-26 に水素・重水素貯蔵処理後の摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の昇温脱離プロファイルを示す。なお、導入した水素および重水素圧力はそれぞれ 0.65 MPa および 0.45 MPa とした。全圧としては 1.1 MPa となり、これまでの水素貯蔵処理の圧力条件と一致させた。摩砕 FeNiCr-炭素複合材料からは図 5-25 (c) とほぼ同じ温度にて水素分子 H_2 (質量電荷比: $m/z=2$)、重水素化水素 HD ($m/z=3$) および重水素分子 D_2 ($m/z=4$) の 3 種類のガス放出が確認された。水素吸着が原子状水素および原子状重水素の形態で行われ、さらに、それらの原子状水素および原子状重水素がランダムに再結合して放出すると仮定した時には、その 3 種類のガスの放出量の比は $H_2 : HD : D_2 = 1 : 1.20 : 0.42$ となる。実測昇温脱離プロファイルより求められた放出量の比は $H_2 : HD : D_2 = 1 : 1.38 : 0.48$ であり、上記の理論比と近い比であったことから、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が明らかとなった。

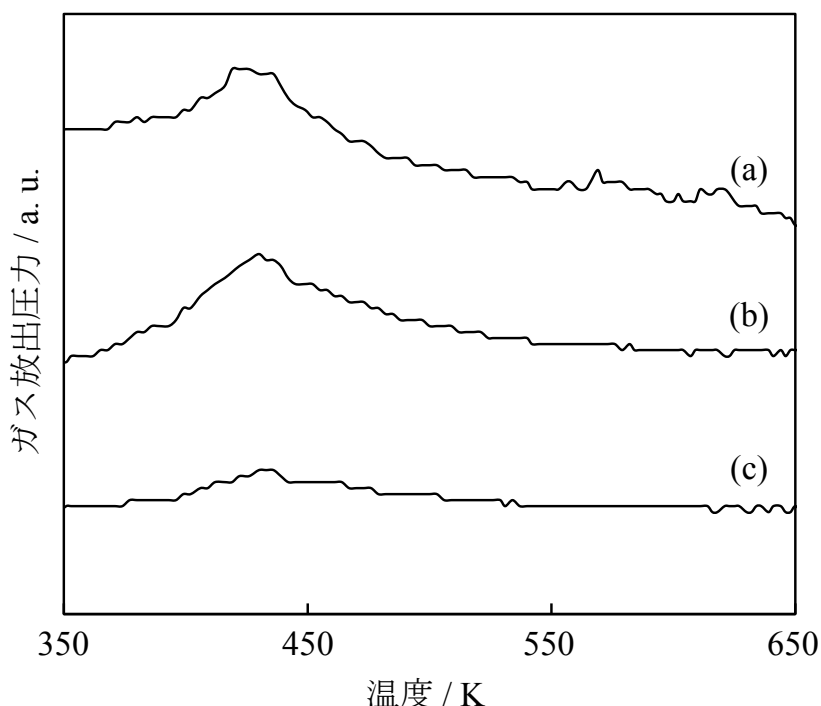


図 5-26 水素・重水素貯蔵処理後の摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の昇温脱離プロファイル
 m/z , (a) : 2, (b) : 3, (c) : 4

つぎに、温度の影響を明らかにするために、室温にて水素・重水素貯蔵処理を行った。活性化処理条件は同じであり、水素・重水素は同じ圧力比で導入した。図 5-27 に室温における水素・重水素貯蔵処理後の摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の昇温脱離プロファイルを示す。室温での水素・重水素化処理においても、重水素化水素 HD ($m/z=3$) の放出が確認された。水素放出温度はわずかに低下し、約 410 K となった。また、この時のガスの放出量の比は $H_2 : HD : D_2 = 1 : 1.07 : 0.36$ であった。したがって、室温においても原子状での水素貯蔵が起きていることが確認された。

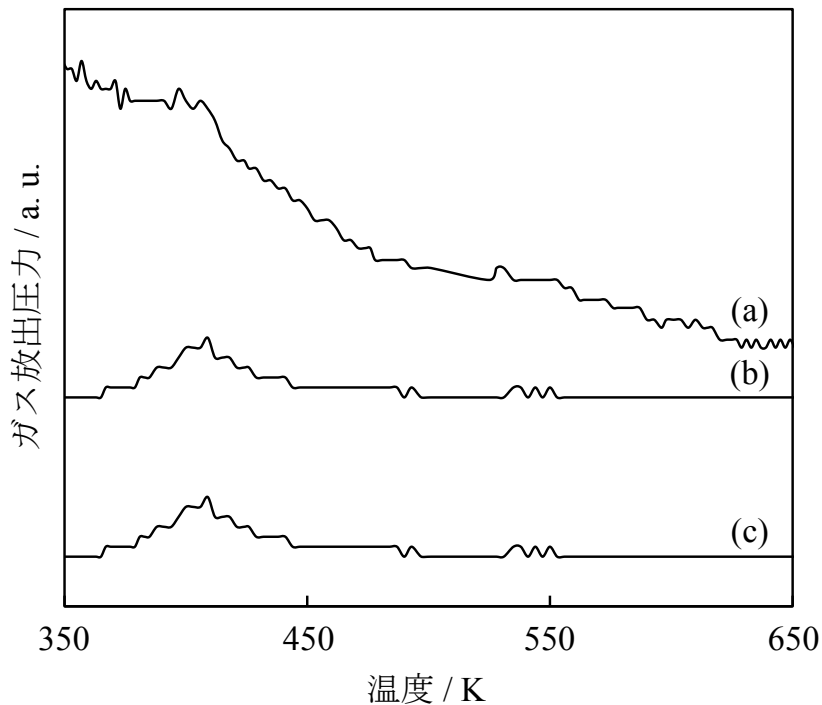


図 5-27 室温における水素・重水素貯蔵処理後の摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の昇温脱離プロファイル
 m/z , (a) : 2, (b) : 3, (c) : 4

5.4 むすび

本章では、メタノールを炭素源として、アルコール CVD 法を用いた FeNiCr と炭素の複合化による協同効果をともなう水素吸着放出特性の発現、および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協同効果の向上について検討した。FeNiCr-炭素複合材料の摩砕前後の比表面積はそれぞれ $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ および $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、一般的な炭素系水素吸着材料としては小さい値であった。しかし、77 K における水素吸着量はそれぞれ 0.61 mass% (水素圧力: 0.78 MPa) および 1.13 mass% (水素圧力: 0.77 MPa) であり、これらの水素吸着量は比表面積から求められる水素分子での最大水素吸着量を上回った。とくに、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料は摩砕前とほぼ同じ比表面積にもかかわらず優れた水素吸着特性を示し、その水素吸着量は比表面積から求めた水素分子での最大水素吸着量の約 2.9 倍に達した。アルコール CVD 法においても FeNiCr は水素吸着における協同効果を発現した。比表面積の増加およびシステムとしての水素密度を考慮する必要はあるが、FeNiCr-炭素系の水素貯蔵材料としての可能性が示された。

昇温脱離測定からは、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。また、摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素・重水素混合ガス貯蔵後の放出ガス種は、水素分子 H_2 、重水素分子 D_2 に加えて、重水素化水素 HD であった。この 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。金属種の適切な選定や組み合わせ、さらに炭素との複合化により協同効果を発現させることが可能であり、金属-炭素系材料の水素貯蔵材料として利用が期待される。

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

6.1 まえがき

第4章および第5章では、Fe、Ni および Cr の3種類の金属を炭素材料に修飾、または複合した試料を作製し、その水素吸着放出特性について評価した。また、FeNiCrにより確実に協同効果が発現していることを報告した。一方、その水素吸着量自体は導入水素圧力に起因する部分も大きい、限定的であった。そこで、水素貯蔵量のさらなる増加のために、あらためて金属が未修飾の炭素材料に着目し、その水素吸着特性をさらに向上させる必要があると考えた。すなわち、2.3.3節でも述べたように比表面積と水素吸着量は比例関係にあることから、まずは高比表面積化が効果的な手段となる。しかし、水素吸着による水素貯蔵方法では、燃料電池自動車用の水素貯蔵システムを満たす水素貯蔵量におよばないとの報告[111, 112]もされている。

そこで、炭素材料の水素吸着面の広さである比表面積に加えて、水素吸着面である炭素六員環構造の秩序正しさ、すなわち結晶特性も重要であると考えた。第4章からは、水蒸気賦活が比表面積の増加に有効であることが示された。したがって、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も、市販汎用品で、かつ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の明確化を図ることとした。第5章で用いたアルコールCVD法では試料作製量の少なさが問題であったことから、市販汎用炭素材料の活用により、量的な面からも普及の促進が図れるものと考えている。

その市販汎用炭素材料としては、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック (Ketjen Black, KB) を用いた。このKBは比較的高い比表面積を有している[113, 114]。このため、未熱処理(入手)段階においても、ある程度の水素吸着特性を有していることが期待される。したがって、熱処理により、このKBの水素吸着特性のさらなる向上が可能となれば、水素貯蔵材料としての期待も高まるものと考えている。さらに、このKBは品質が安定しており、安価で入手も容易であることなどが利点として挙げられる。

本章では、はじめに熱処理条件(水蒸気賦活および773–1273 K処理)がKBの比表面積および結晶特性等におよぼす影響について検討した。さらに、比表面積および結晶特性と水素吸着特性との関係性についての確認を行った。

6.2 試料および実験方法

a 試料

炭素材料として、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製のケッチェンブラック EC600JD（KB）を用いた。

b 実験方法

図 6-1 に熱処理 KB 作製のためのフローシートを示す。顆粒状 KB をめのう乳鉢を用いて手動で 5 min 粉砕することにより、粉末状 KB を得た。得られた粉末状 KB 0.07 ± 0.007 g をアルミナボートに入れ、アルミナボートの両端より約 1 cm 短いアルミナのふたを被せた。熱処理前のガス置換として、Ar-5% H₂ ガスを流量 $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ にて 30 min 流通させた。その後、ガス流量一定、昇温速度 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度 773–1273 K、保持時間 2 h で熱処理することで、熱処理 KB を得た。なお、Ar-5% H₂ ガスは試料回収直前まで流通させた。また、水蒸気賦活のための流通ガスへの水蒸気付与は、試料入りアルミナボートを仕込んだ炉心管に流入させる前に水に吹き込むことにより行った。

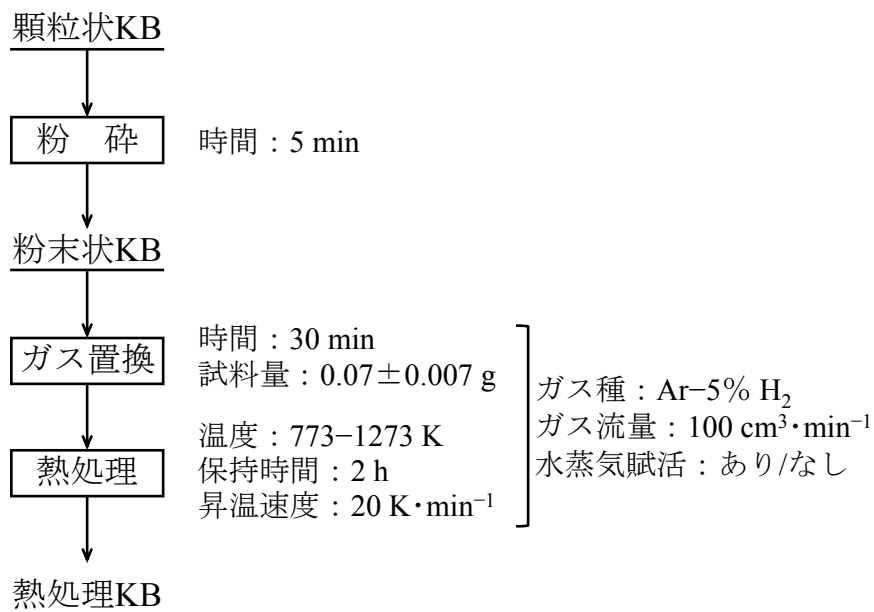


図 6-1 熱処理 KB 作製のためのフローシート

6.3 実験結果および考察

6.3.1 熱処理条件の影響

未熱処理 KB の透過型電子顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ、図 6-2 (a) および (b) に示す。また、図 6-3 (c) および (d) は、最高熱処理温度である 1273 K にて、それぞれ水蒸気賦活ありおよび水蒸気賦活なしで熱処理した KB の走査型電子顕微鏡写真である。(a) の透過型電子顕微鏡写真より、カーボンブラックに特徴的なコアシェル構造が確認された。一方、(b)、(c) および (d) の走査型電子顕微鏡写真より、KB は凝集体として存在していた。熱処理温度および水蒸気賦活による KB の凝集状態への影響はみられなかった。この凝集体は、分類上[115]は二次凝集体から粉状となる。

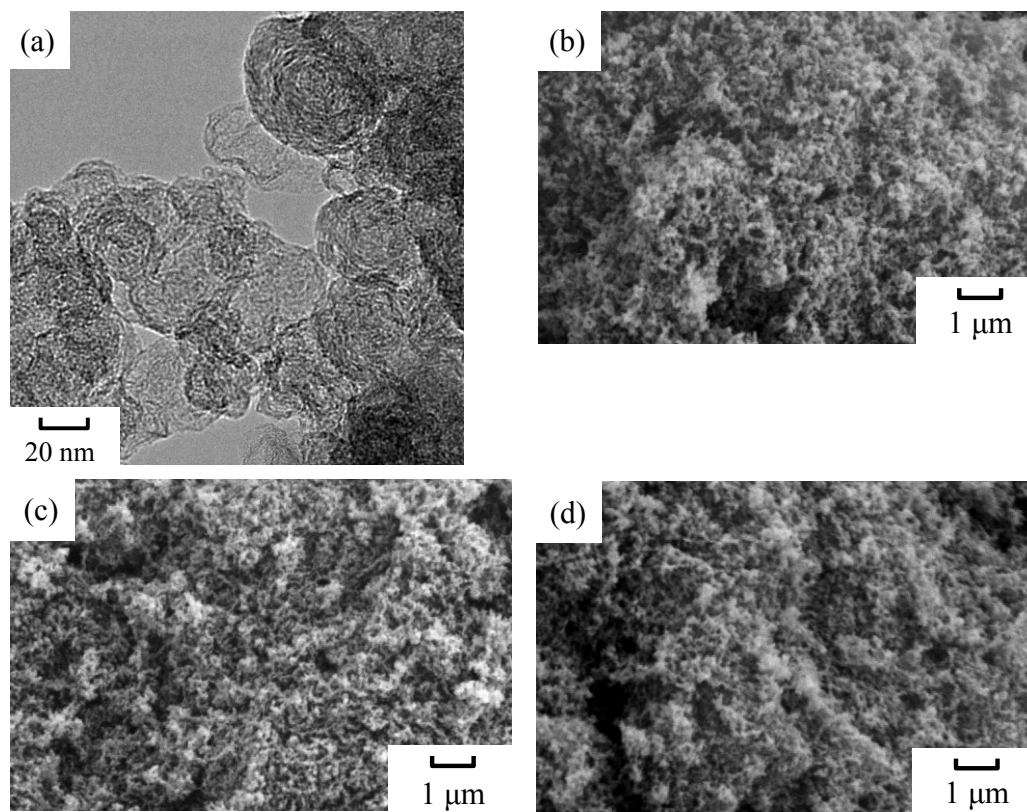


図 6-2 未熱処理 KB の透過型電子顕微鏡写真および
未熱処理 KB と熱処理 KB の走査型電子顕微鏡写真
透過型電子顕微鏡写真

- (a) : 未熱処理 KB
走査型電子顕微鏡写真
- (b) : 未熱処理 KB
- (c) : 水蒸気賦活あり 1273 K 熱処理 KB
- (d) : 水蒸気賦活なし 1273 K 熱処理 KB

図 6-3 に未熱処理 KB の窒素吸着放出等温線を示す。相対圧 0.01 以下のきわめて低い相対圧領域にて、窒素吸着量の急激な増加が見られた。また、相対圧約 0.5-0.9 の範囲ではヒステリシスループが観察された。このヒステリシスループはメソ細孔の存在を示すものであり、毛細管凝縮と関連する現象である。IUPAC の等温線分類[116]より、未熱処理 KB の窒素吸着放出等温線はタイプ I およびタイプ IV の等温線に加えて、タイプ H4 のヒステリシスループから構成されていることが確認された。それぞれのタイプの等温線の特徴をまとめると、未熱処理 KB はマイクロ細孔 (2 nm 未満) およびメソ細孔 (2-50 nm) を有していることが明らかとなった。また、この窒素吸着等温線は相対圧 1 付近においても飽和点に達することではなく、窒素吸着量は大幅に増加した。これは、マクロ細孔 (50 nm より大きい細孔) または外表面による影響[54]が大きく現れたためである。したがって、未熱処理 KB にはマイクロ細孔およびメソ細孔に加えてマクロ細孔と、幅広い径の細孔が存在していることが示された。

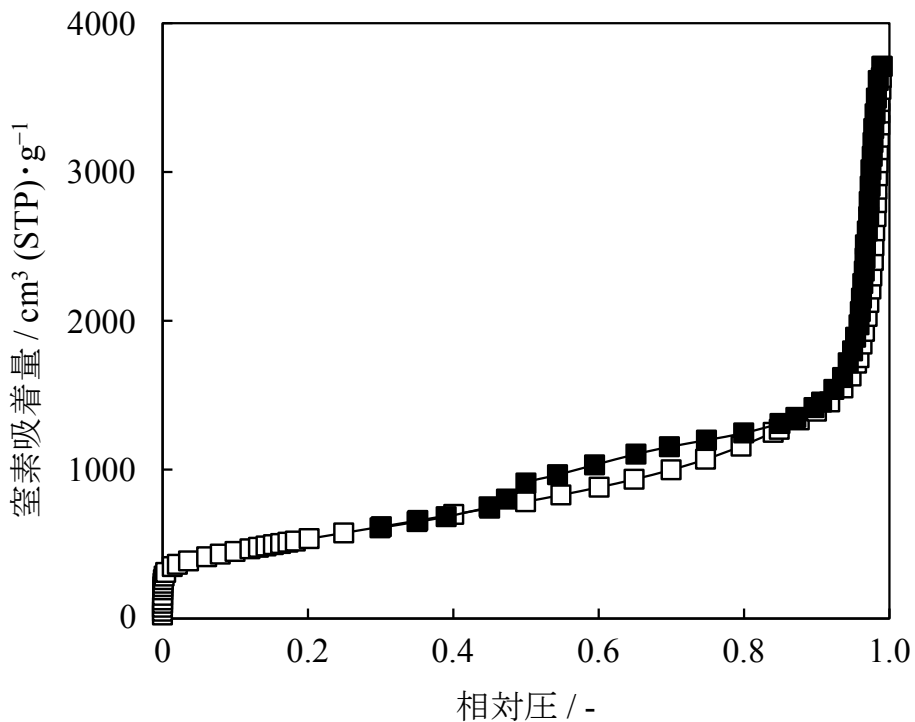


図 6-3 未熱処理 KB の窒素吸着放出等温線
白記号：吸着，黒記号：放出

図 6-4 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の窒素吸着放出等温線を示す。図 6-4 で示した未熱処理 KB の窒素吸着放出等温線は、図 6-3 で示した窒素吸着放出等温線と同一である。また、図 6-4 の窒素吸着等温線の相対圧 0-0.015 の範囲における拡大図を図 6-5 に示す。図 6-4 より、熱処理温度が高いほど、さらに水蒸気賦活も行うことにより、試料の窒素吸着量は増加した。さらに、1273 K で熱処理した KB は、他の低温度で熱処理した KB よりも低相対圧から高い窒素吸着量を示した。1273 K で熱処理した試料は、とくに大きなマイクロ細孔容積およびメソ細孔容積を有していることが窒素吸着放出等温線から示された。

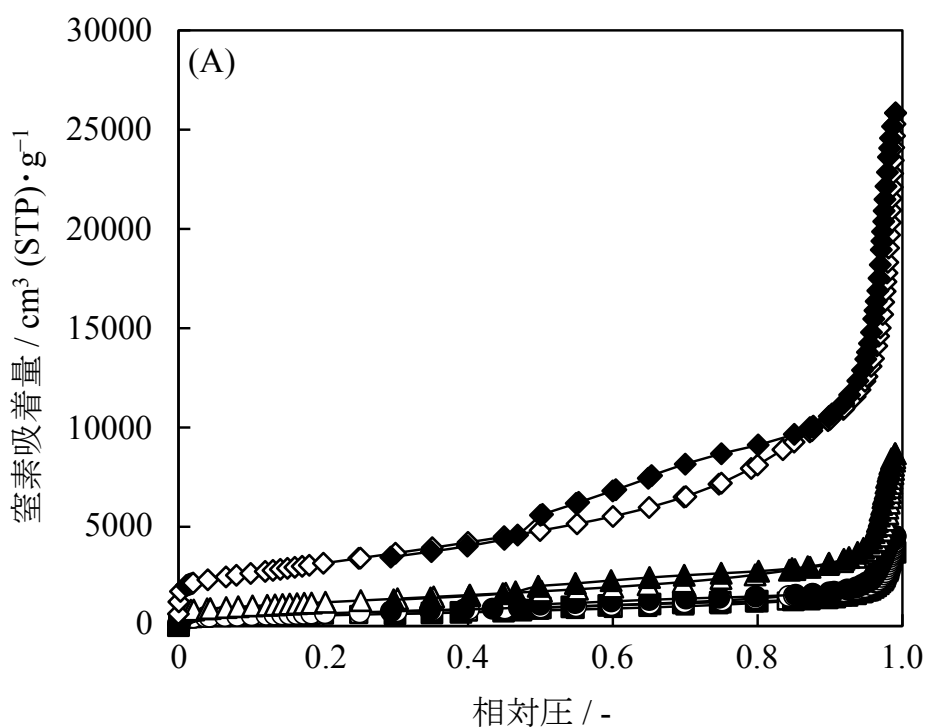


図 6-4 (A) 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB の窒素吸着放出等温線

白記号：吸着，黒記号：放出

□, ■：未熱処理 KB

熱処理温度 / K, ○, ●：873, △, ▲：1073,

◇, ◆：1273

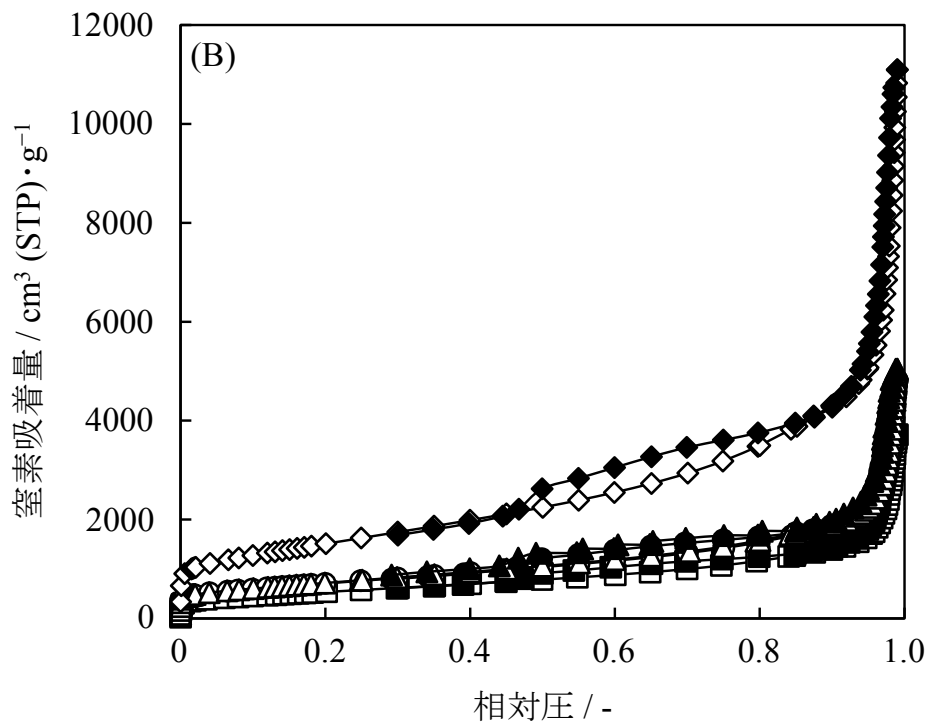


図 6-4 (B) 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB の窒素吸着放出等温線

白記号：吸着，黒記号：放出

□，■：未熱処理 KB

熱処理温度 / K，○，●：873，△，▲：1073，

◇，◆：1273

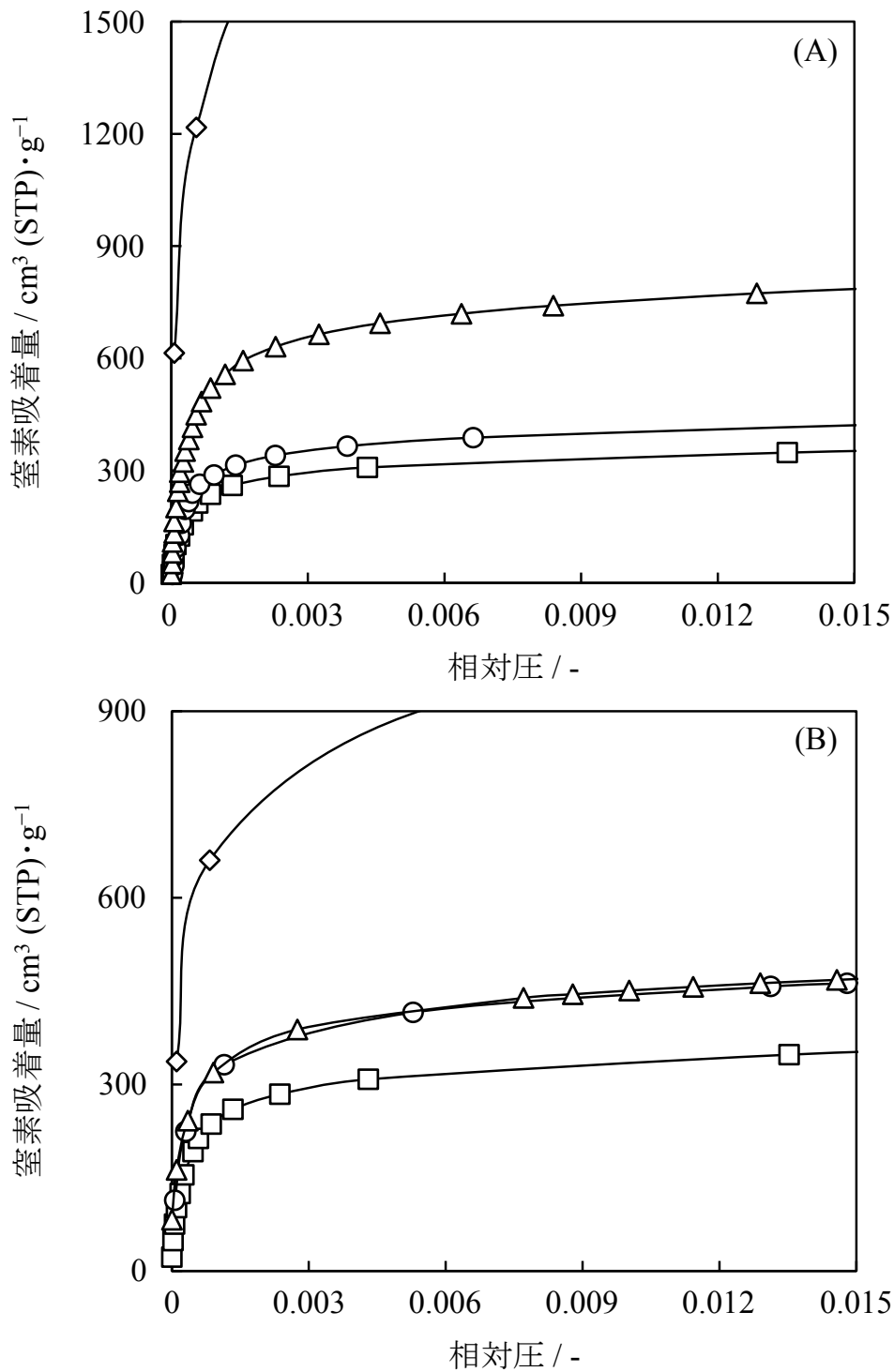


図 6-5 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の窒素吸着等温線拡大図

(A) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB

(B) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB

□ : 未熱処理 KB

熱処理温度 / K, ○ : 873, △ : 1073, ◇ : 1273

表 6-1 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の多孔質特性を示す。1273 K で熱処理した KB のマイクロ細孔容積は解析ソフトからでは算出されなかった。そこで、窒素吸着等温線の相対圧 0.001 での窒素吸着量から求めたマイクロ細孔容積概算値も示した。未熱処理 KB の比表面積は $1298 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、熱処理温度の上昇にともない比表面積は増加した。また、水蒸気賦活も比表面積の増加に効果的であった。最大となる比表面積は 1273 K 水蒸気あり熱処理 KB の $1707 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。これは式 4-1 にも示したように、KB の炭素が水蒸気と反応し、消費されたためである。また、水蒸気賦活による細孔形成および既存細孔の拡大が報告されている[117, 118]。このため、水蒸気賦活ありで熱処理した KB は、水蒸気賦活なしで熱処理した KB よりもメソ細孔容積およびマイクロ細孔容積どちらとも増加する傾向を示したといえる。さらに、上記の反応ではグラファイト層構造の崩れなどによる細孔の形成も起こる[117]ことから、これらの影響により 1173 K または 1273 K、水蒸気賦活ありで熱処理した KB では細孔容積が大幅に増加したと考えられる。

表 6-1 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の多孔質特性

熱処理条件		比表面積 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	メソ細孔 容積 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	マイクロ細孔 容積 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	マイクロ細孔 容積概算値 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
温度 K	水蒸気 賦活				
未熱処理		1298	2.09	0.29	0.38
773	あり	1305	2.41	0.30	0.40
873		1338	2.50	0.28	0.45
973		1364	4.12	0.52	0.79
1073		1382	4.75	0.56	0.83
1173		1416	10.98	1.02	1.95
1273		1707	17.56	-	2.04
773	なし	1327	2.12	0.26	0.37
873		1331	2.78	0.37	0.48
973		1331	2.89	0.37	0.46
1073		1337	2.84	0.35	0.50
1173		1373	3.84	0.43	0.63
1273		1495	6.72	0.01	1.04

一方、水蒸気賦活なしで熱処理した試料の比表面積、メソ細孔容積およびマイクロ細孔容積の増加は、熱処理による炭素の脱離や、炭素と流通ガス中の水素の反応による消費のためと考えている。

図 6-6 に熱処理温度と熱処理後の回収率の関係を示す。熱処理温度 1073 K までは回収率に大きな変化はみられず、1173 K にて回収率の減少が確認された。熱処理温度 1273 K にて、回収率は急激に減少した。また、水蒸気賦活を行うことにより、回収率は水蒸気賦活なしの場合よりも減少した。水蒸気賦活あり、1273 K で熱処理温度した KB の回収率は 56 %であった。この回収率の減少は KB の炭素の消費を表しており、表 6-1 で示した熱処理条件と比表面積、メソ細孔容積およびマイクロ細孔容積の関係を支持した。

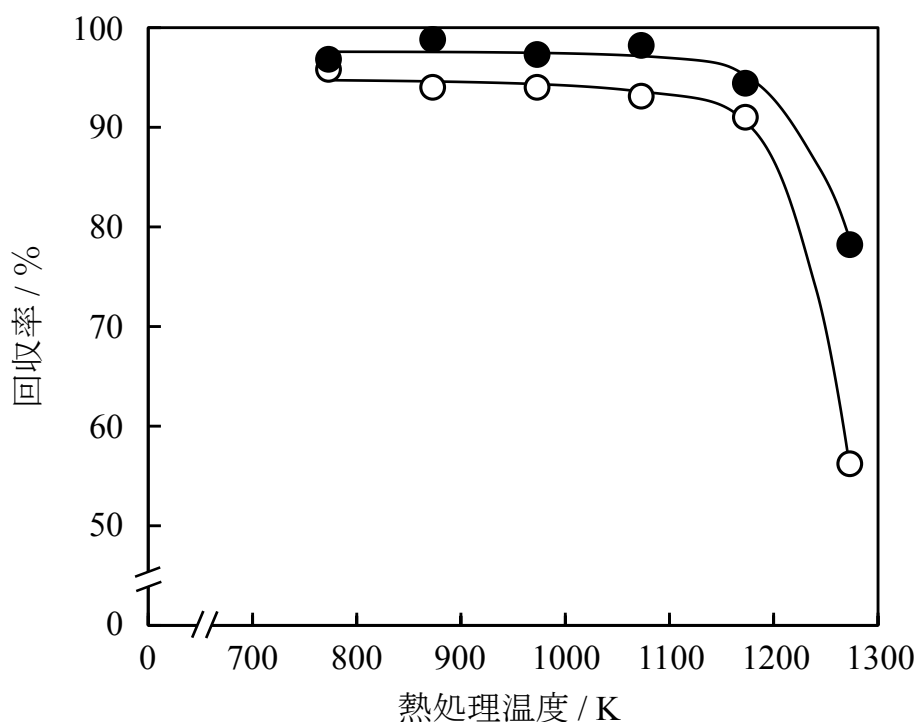


図 6-6 熱処理温度と熱処理後の回収率の関係
水蒸気賦活/ ○：あり，●：なし

表 6-2 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した熱処理 KB の CHN 元素組成を示す。元素割合は 3 回平均値である。熱処理 KB については 873 K, 1073 K および 1273 K で熱処理した KB を分析した。分析したすべての試料において、水素および窒素成分は確認されなかった。

表 6-2 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の CHN 元素組成

熱処理条件		炭素	水素	窒素	酸素 ^{a)}
温度	水蒸気				
K	賦活	mass%	mass%	mass%	mass%
未熱処理		97.30	0.00	0.00	2.70
873		97.16	0.00	0.00	2.84
1073	あり	90.46	0.00	0.00	9.54
1273		97.59	0.00	0.00	2.41
873		92.77	0.00	0.00	7.23
1073	なし	96.83	0.00	0.00	3.17
1273		97.98	0.00	0.00	2.02

^{a)} 酸素濃度 = 100 - (炭素濃度 + 水素濃度 + 窒素濃度) (mass%)

EDX 分析により酸素濃度および炭素濃度を求めた。図 6-7 に熱処理条件と平均原子数濃度の関係を示す。原子数濃度は 5 回平均値である。未熱処理 KB の組成は炭素 95.0 at.%, 酸素 5.0 at.% であり、熱処理により酸素濃度は増加することが確認された。また、水蒸気賦活ありで熱処理した KB は、水蒸気賦活なしで熱処理した KB よりも酸素濃度が高い傾向を示した。これは、炭素骨格の酸化[118]に加えて、式 4-1 にて炭素が消費されたことによる相対的な酸素濃度の増加によるものと考えられる。一方、水蒸気賦活なしで熱処理した KB における酸素濃度の増加は、回収率の減少からも示されたように炭素の消費や脱離のためと推測される。また、酸素濃度は水蒸気賦活の有無に関係なく、熱処理温度 873–973 K にて最大値を示す傾向にあり、1073 K 以上の熱処理温度では未熱処理 KB よりも多いものの減少する傾向を示した。通常、活性炭の表面に結合している酸素は、1173–1473 K の温度にて除去される[119]。したがって、本研究においても 1073 K 以上の高温域では、この現象が少なからず起きているものと示唆された。

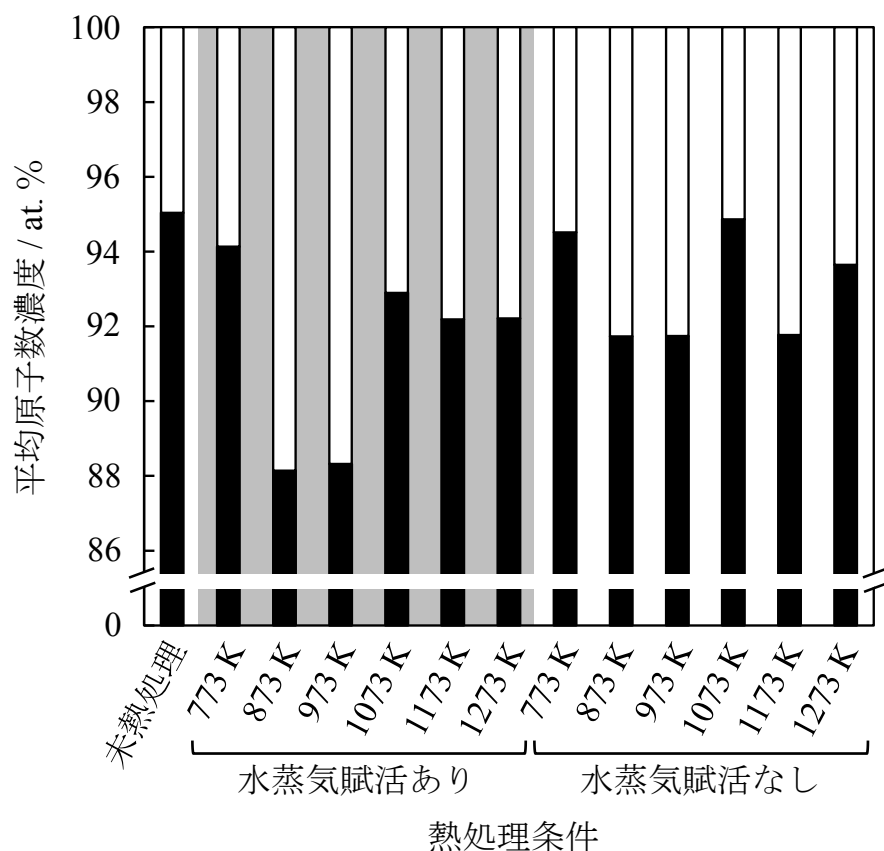


図 6-7 熱処理条件と平均原子数濃度の関係

□ : 酸素
 ■ : 炭素

図 6-8 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した熱処理 KB の赤外吸収スペクトルを示す。種々の炭素材料の赤外吸収スペクトル[120-123]より、 1530 cm^{-1} 付近の吸収ピークは芳香族環の C=C 伸縮振動に帰属された。また、 $1050\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ および 1700 cm^{-1} 付近の吸収ピークはそれぞれ C-O 伸縮振動および C=O 伸縮振動に帰属された。試料中の酸素量は表 6-2 および図 6-7 に示すように熱処理条件により差異はあるが、赤外吸収スペクトルより、酸素は少なくとも C-O または C=O として存在していることが示された。

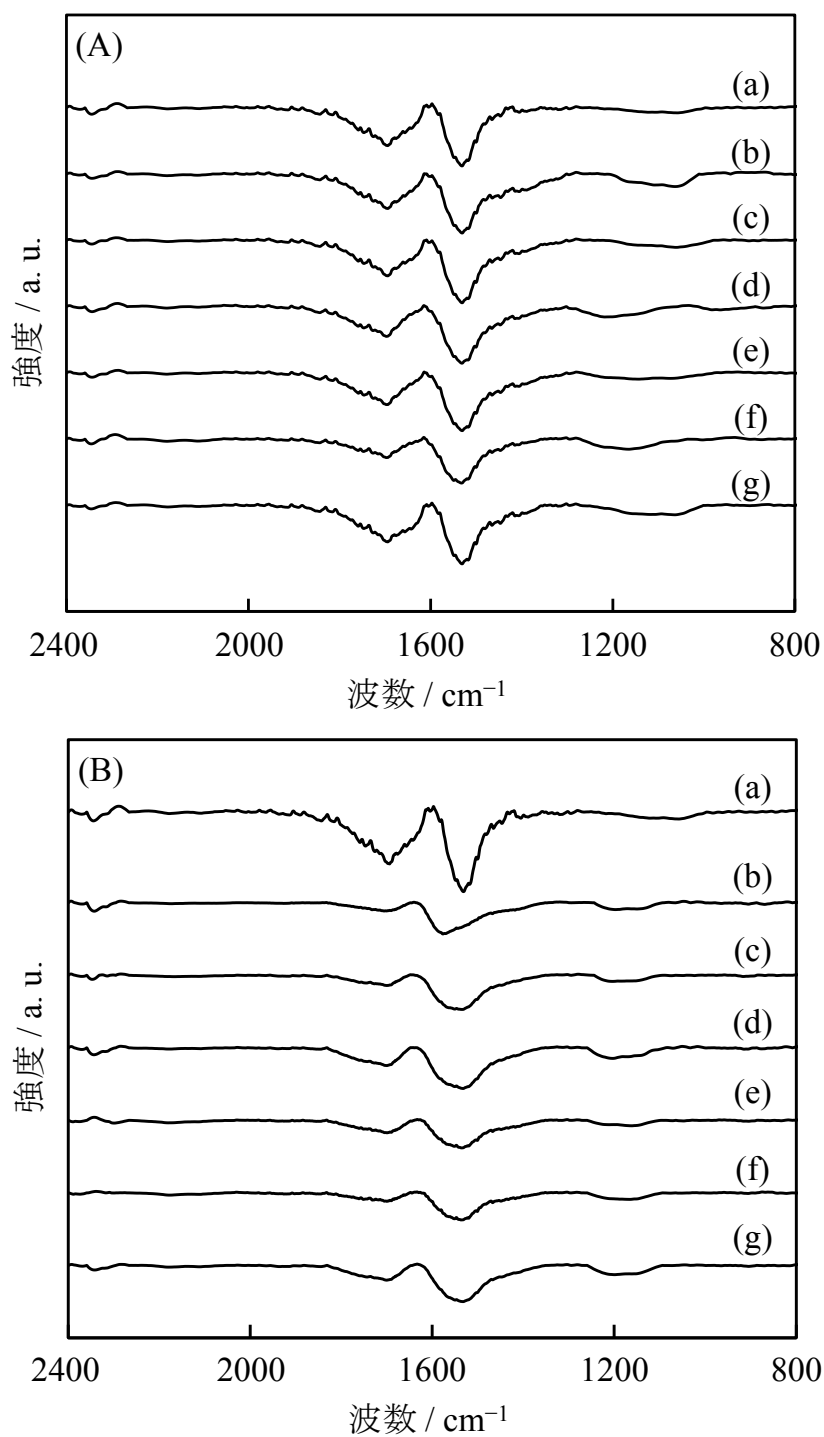


図 6-8 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の赤外吸収スペクトル
 (A) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB
 (B) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB
 (a) : 未熱処理 KB
 熱処理温度 / K, (b) : 773, (c) : 873, (d) : 973, (e) : 1073,
 (f) : 1173, (g) : 1273

図 6-9 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の X 線回折図形を示す。すべての試料において、 $2\theta=23.8^\circ$ および 43.7° 付近にブロードなピークが確認された。この 2 つの回折ピークはそれぞれグラファイトの(002)面と(100)面に割り当てられた[7-9]。図 6-9 (A) の (b) - (g) 水蒸気賦活ありでは、高温熱処理による(002)回折ピークのわずかな低角シフトが確認された。これは、KB のグラファイト層間距離の拡大を表している。表 6-1 に示した水蒸気あり高温熱処理による比表面積の大幅な増加の要因のひとつと考えている。一方、図 6-9 (B) の (b) - (g) 水蒸気賦活なしでは、熱処理温度にかかわらず回折ピークのシフトは確認されなかった。

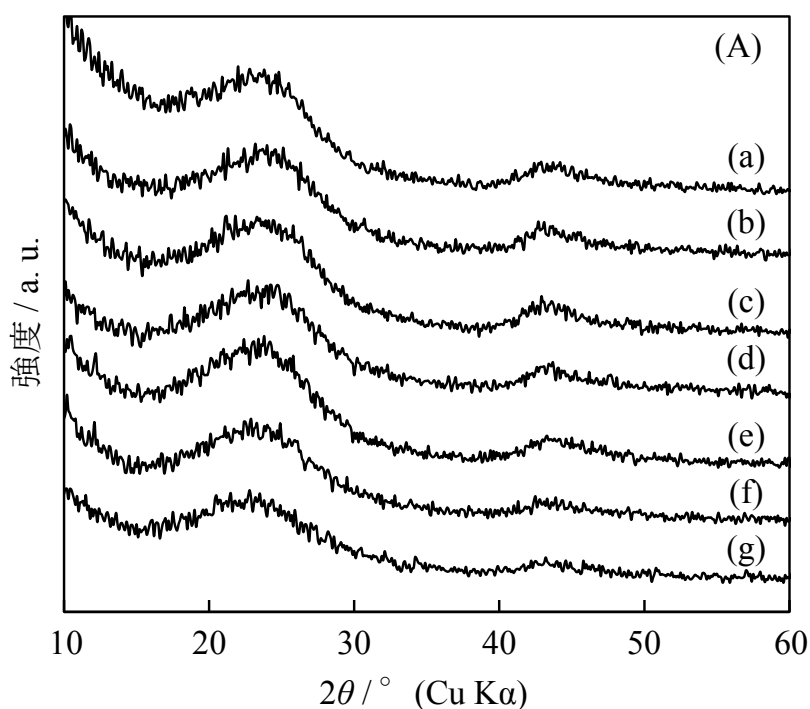


図 6-9(A) 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB の X 線回折図形
 (a) : 未熱処理 KB
 熱処理温度 / K, (b) : 773, (c) : 873, (d) : 973, (e) : 1073,
 (f) : 1173, (g) : 1273

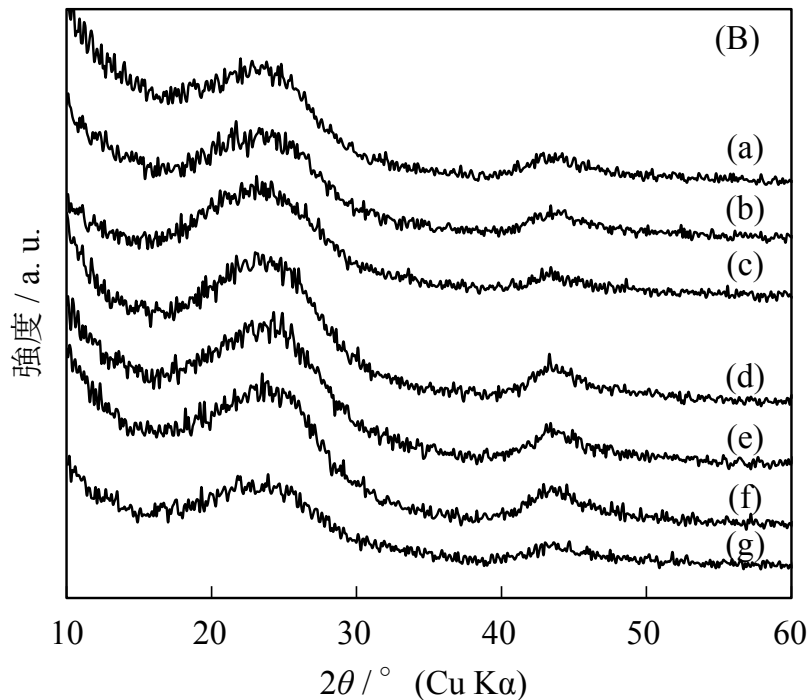


図 6-9(B) 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB の X 線回折図形
 (a) : 未熱処理 KB
 熱処理温度 / K, (b) : 773, (c) : 873, (d) : 973, (e) : 1073,
 (f) : 1173, (g) : 1273

また, Scherrer の式[124] (式 6-1) を用いて, (002)回折線の半値幅 B および標準物質の回折線の半値幅 b から結晶子の大きさ L を求めた. 未熱処理 KB の結晶子の大きさは, 約 1.1 nm であった. また, 熱処理条件に関係なく, すべての KB の結晶子の大きさはほぼ一定であった.

$$L = \frac{k\lambda}{\sqrt{B^2 - b^2} \cos \theta} \quad (\text{式 6-1})$$

なお, $K : 0.9$, $\lambda : 0.15418 \text{ nm}$ とした.

図 6-10 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB のラマンスペクトルを示す. 熱処理条件にかかわらず, すべての試料において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 バンドのピークがそれぞれ 1340 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に確認された.

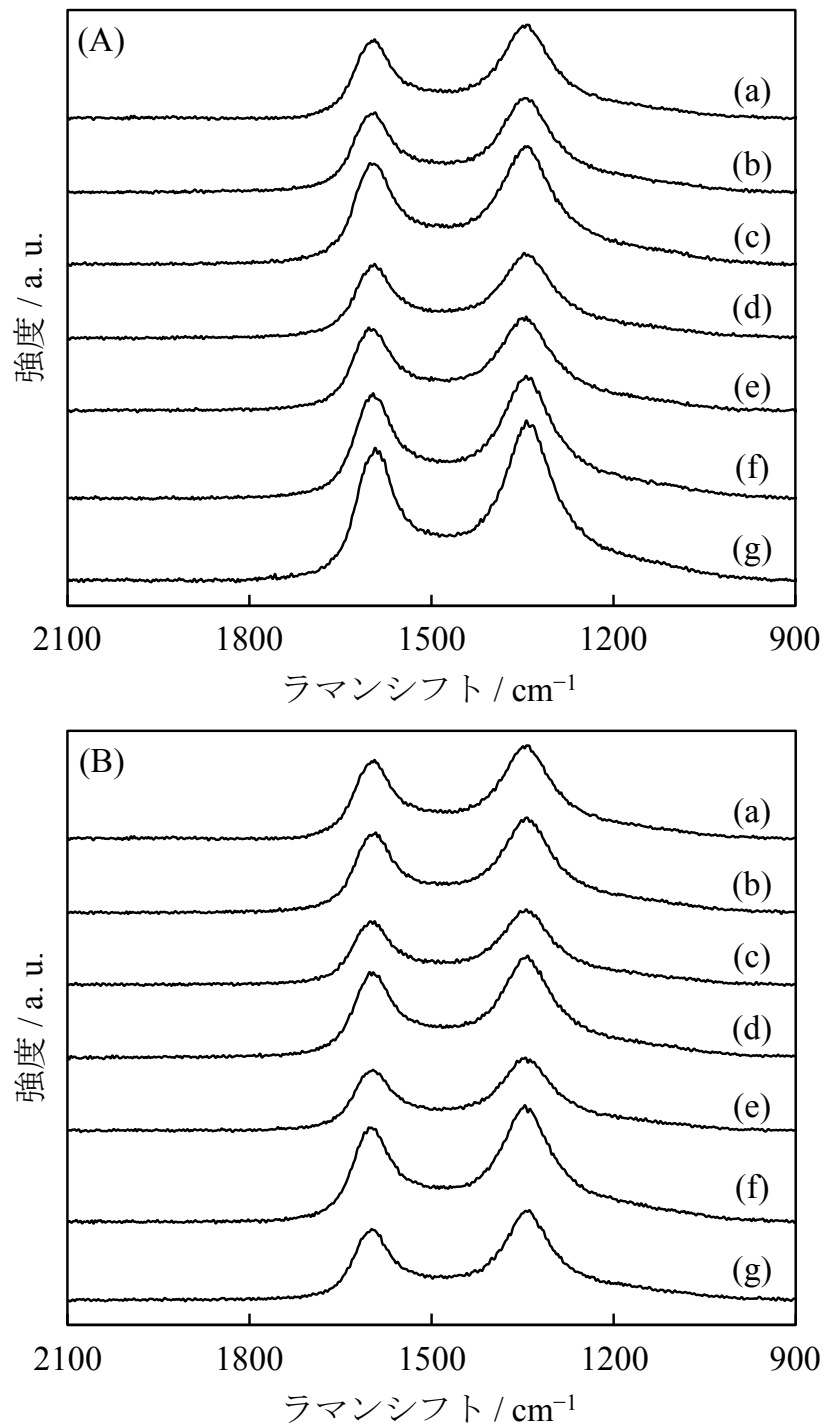


図 6-10 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB のラマンスペクトル
 (A) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB
 (B) : 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB
 (a) : 未熱処理 KB
 熱処理温度 / K, (b) : 773, (c) : 873, (d) : 973, (e) : 1073,
 (f) : 1173, (g) : 1273

結晶特性の指標として、ラマンスペクトルより得られた D バンドおよび 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。 図 6-11 に熱処理温度と I_D/I_G 比の関係を示す。 未熱処理 KB の I_D/I_G 比については熱処理温度 0 K の縦軸上に示しており、その比は 1.18 であった。 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り、その比は 1.13 となった。 また、それ以上の熱処理温度では I_D/I_G 比は増加に転じた。 水蒸気賦活なし熱処理では、熱処理温度の上昇にともない I_D/I_G 比は増加した。 図 6-11 および X 線回折図形 (図 6-9) より、水蒸気賦活あり熱処理では、熱処理温度 1073 K 付近まではグラファイト層間距離は維持されたまま結晶特性が向上するが、それ以上の熱処理温度ではそのグラファイトの層間距離が拡大するとともに結晶特性が低下することが示された。 水蒸気賦活および適切な温度での熱処理による炭素材料の結晶特性の向上が可能であるが、高温熱処理では水蒸気賦活の有無にかかわらず結晶特性を低下させることが明らかとなった。

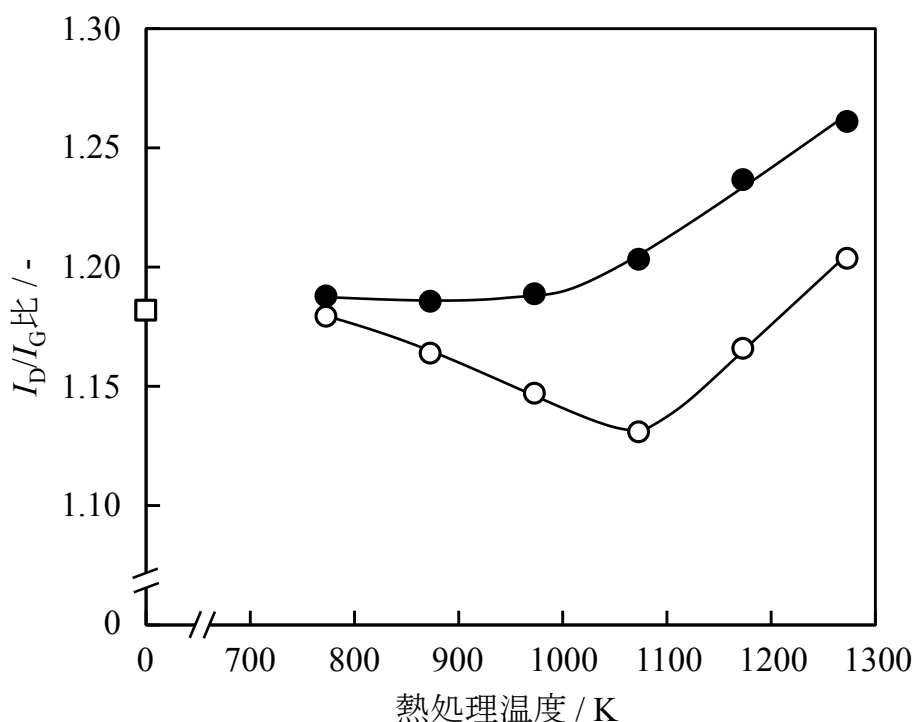


図 6-11 熱処理温度と I_D/I_G 比の関係
□ : 未熱処理 KB
水蒸気賦活 / ○ : あり, ● : なし

ここで、最小となる I_D/I_G 比を示した熱処理条件（水蒸気賦活あり，温度 1073 K）について，熱処理保持時間を 2 h から変更し，その時間が I_D/I_G 比におよぼす影響について確認した．図 6-12 に熱処理保持時間と I_D/I_G 比の関係を示す．保持時間 1 h では未熱処理 KB と同じ I_D/I_G 比（1.18）であった．一方，保持時間 4 h および 6 h ではその未熱処理 KB よりも高い I_D/I_G 比を示し，長時間の熱処理は試料の結晶特性を低下させることが確認された．すなわち，最適な熱処理の保持時間は 2 h であることが示された．

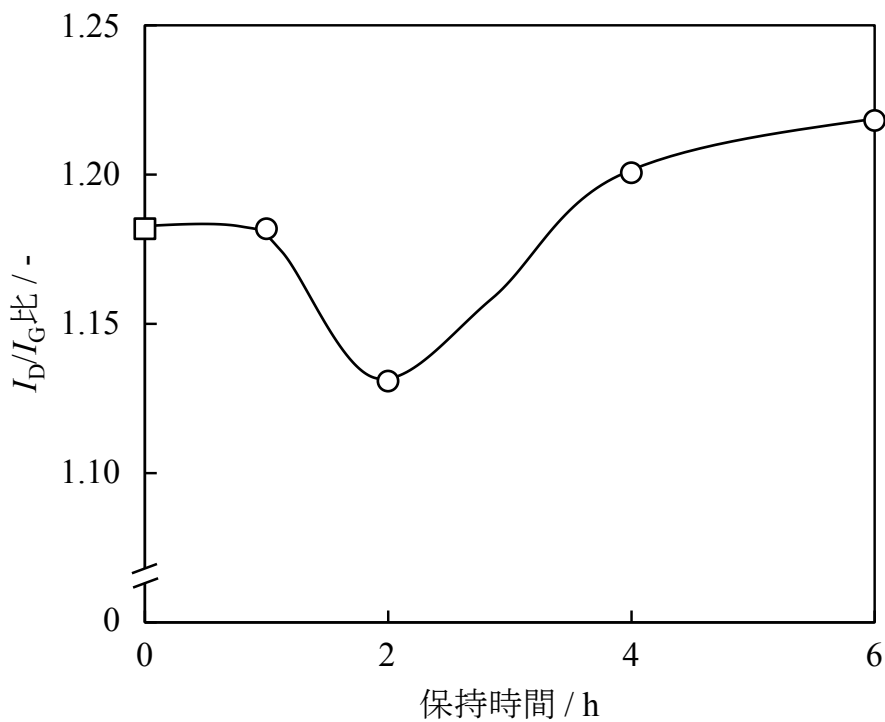


図 6-12 熱処理保持時間と I_D/I_G 比の関係

□ : 未熱処理 KB

○ : 水蒸気賦活あり熱処理 KB

6.3.2 水素吸着放出特性

図 6-13 に未熱処理 KB の 77 K における水素吸着放出等温線を示す。水素吸着等温線および放出等温線は一致しており、KB の水素吸着および放出の可逆性が示された。また、未熱処理 KB の水素吸着量は 2.43 mass% (水素圧力 0.76 MPa) であった。なお、この水素吸着放出等温線の可逆性はすべての試料で確認された。

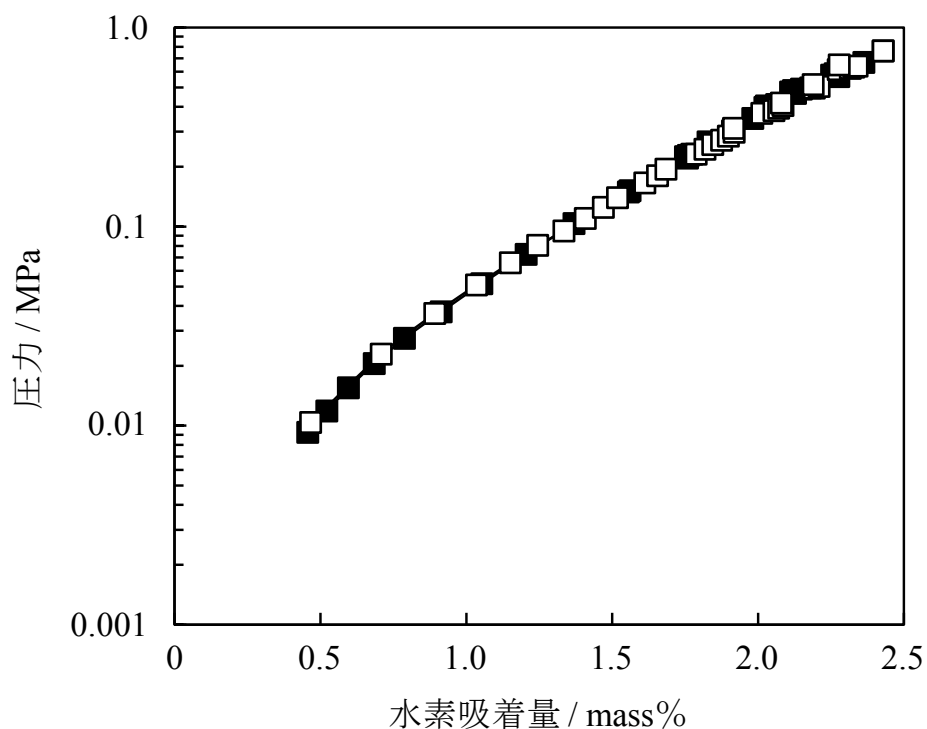


図 6-13 未熱処理 KB の 77 K における水素吸着放出等温線
□ : 吸着, ■ : 放出

図 6-14 に未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB の 77 K における水素吸着等温線を示す。なお、熱処理した試料のうち温度 873 K、1073 K および 1273 K にて熱処理した KB の水素吸着等温線を抜粋した。また、図 6-14 で示した未熱処理 KB の水素吸着等温線は、図 6-13 で示した等温線と同一である。すべての試料において、水素圧力の上昇にともない水素吸着量は増加した。また、水蒸気賦活あり 873 K または 1073 K で熱処理した KB は、水素圧力 0.1 MPa 付近までは未熱処理 KB と同様の水素吸着等温線挙動を示したが、それ以上の水素圧力では未熱処理 KB よりも徐々に水素吸着量が増加した。一方、1273 K で熱処理した KB は、水素吸着初期から他の試料よりも高い水素吸着量を示した。水素吸着量は未熱処理 KB、873 K で熱処理した KB、1073 K で熱処理した KB、1273 K で熱処理した KB の順に増加した。

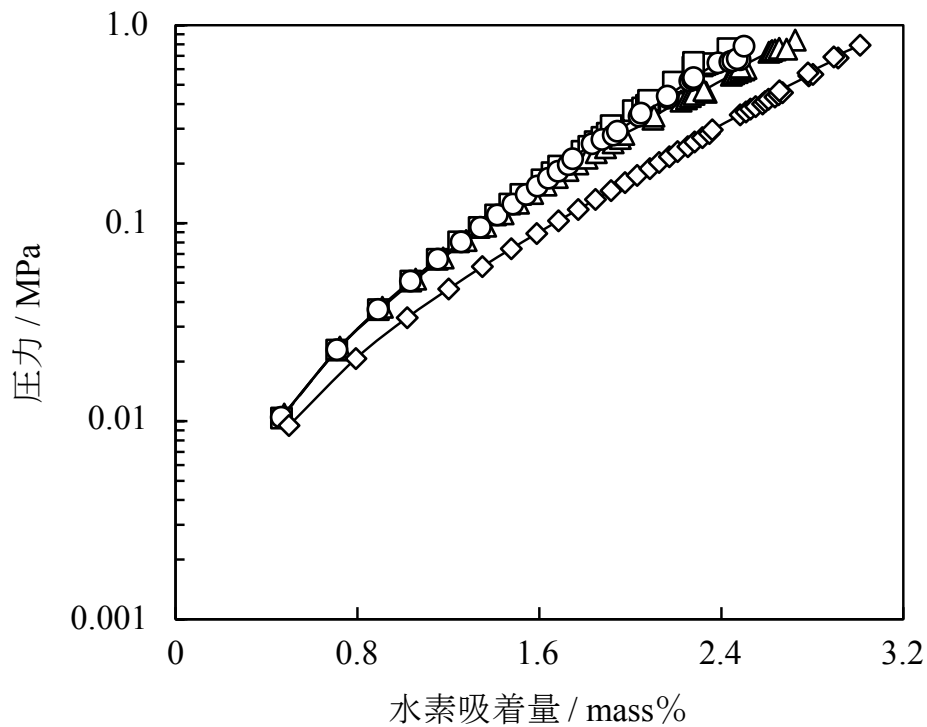


図 6-14 未熱処理 KB および水蒸気賦活あり熱処理 KB の 77 K における水素吸着等温線
□ : 未熱処理 KB
熱処理温度 / K, ○ : 873, △ : 1073, ◇ : 1273

つぎに、図 6-15 に未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB の 77 K における水素吸着等温線を示す。873 K または 1073 K で熱処理した KB の水素吸着等温線は、水素圧力が高いほど未熱処理 KB よりも低水素吸着量側にシフトした。一方、1273 K で熱処理した KB の水素吸着等温線は、水素吸着初期から未熱処理 KB よりわずかに高水素吸着量側にシフトした。水素吸着量は 1073 K で熱処理した KB、873 K で熱処理した KB、未熱処理 KB、1273 K で熱処理した KB の順に多くなった。この水素吸着量の順序は、表 6-1 で示した熱処理温度とともに比表面積等の多孔質特性も大きくなる傾向とは一致しなかった。すなわち、多孔質特性以外の因子が大きく関与していることが示された。

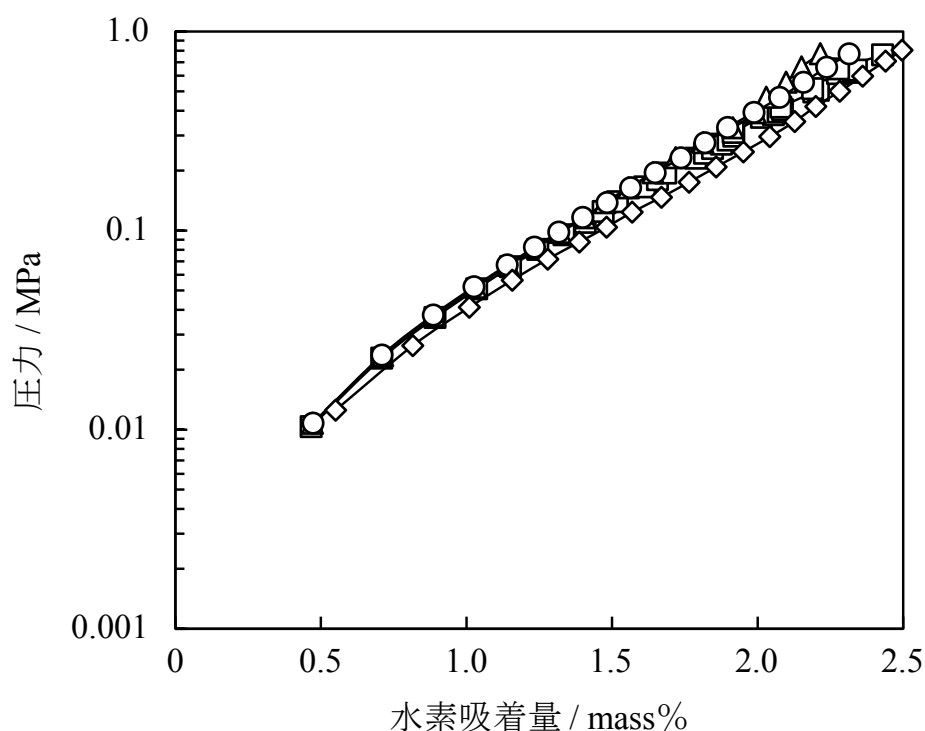


図 6-15 未熱処理 KB および水蒸気賦活なし熱処理 KB の 77 K における水素吸着等温線
□ : 未熱処理 KB
熱処理温度 / K, ○ : 873, △ : 1073, ◇ : 1273

6.3.3 水素吸着量と比表面積・結晶特性の関係

表 6-3 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の水素圧力 0.7 MPa, 77 K における水素吸着量を示す. 水素吸着量は内挿法により求めた. 未熱処理 KB および最小となる I_D/I_G 比を示した水蒸気賦活あり 1073 K 熱処理 KB の水素吸着量は, それぞれ 2.35 mass% および 2.58 mass% であった. また, 水蒸気賦活ありおよび水蒸気賦活なしの各条件にて最も高い比表面積を示した, 温度 1273 K にて熱処理した KB の水素吸着量は, それぞれ 2.91 mass% および 2.43 mass% であった.

表 6-3 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の水素圧力 0.7 MPa, 77 K における水素吸着量

熱処理条件		水素吸着量 mass%
温度 K	水蒸気 賦活	
未熱処理		2.35
773		2.39
873		2.48
973	あり	2.53
1073		2.58
1173		2.44
1273		2.91
773		2.34
873		2.27
973		2.24
1073	なし	2.17
1173		2.34
1273		2.43

図 6-16 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係を示す。水蒸気賦活ありで熱処理した KB は未熱処理 KB の水素吸着量を上回った。また、熱処理温度 1073 K までは比表面積と水素吸着量には相関性があるようにみられた。熱処理温度 1173 K にて水素吸着量は熱処理温度 1073 K よりも一度減少したが、1273 K にて再び増加した。

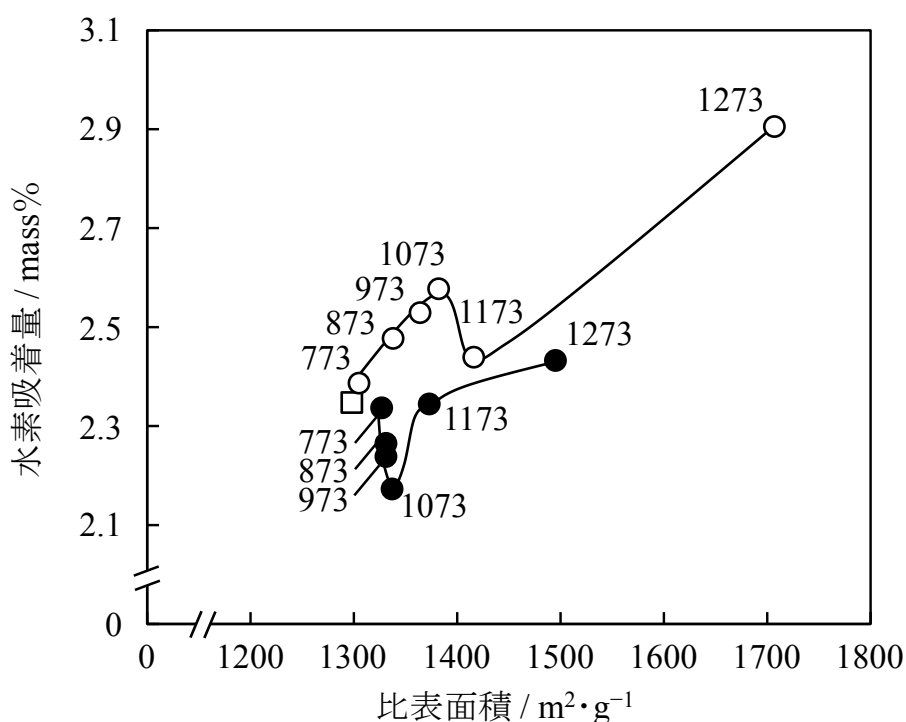


図 6-16 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係

水素圧力：0.7 MPa, 図中の数値：熱処理温度

□：未熱処理 KB

水蒸気賦活 / ○：あり, ●：なし

径が 1 nm 以下の細孔は水素吸着に効果的であるが、メソ細孔はほとんど寄与しないことが報告されている[125]。これは、マイクロ細孔では対向する細孔壁のポテンシャル場が重なることにより、吸着水素と炭素材料表面の相互作用が強められる[54]ためである。したがって、1173 K で熱処理した KB の比表面積お

よびマイクロ細孔容積は 1073 K で熱処理した KB よりも大きいことから水素吸着量も増加することが推測されるが、実測は異なっていた。一方、水蒸気賦活なしでは、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。全体的には、水素吸着量の増加傾向がみられたが比表面積との相関性は低く、あらためて水素吸着に対する比表面積および細孔特性以外の影響が示唆された。

材料表面への水素吸着では、これまでに述べたように比表面積が重要である。しかし、すべての試料において水素吸着量は水素分子での最大水素吸着量に達しなかった。これは最大水素導入圧力が 1 MPa であるためと考えられる。

つぎに、結晶特性、すなわち I_D/I_G 比と水素吸着の関係性について確認した。試料により比表面積および水素吸着量が異なることから、単位面積あたりに吸着した水素を、その原子数として表記して、比較を行った。図 6-17 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の熱処理温度と 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数の関係を示す。未熱処理 KB の 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数は 11.1 個であった。水蒸気賦活ありで熱処理した試料では、 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数は熱処理温度 1073 K までは増加する傾向を示したが、それ以上の熱処理温度では減少傾向に転じるとともに未熱処理 KB 以下まで減少した。一方、水蒸気賦活なしで熱処理した試料では、熱処理温度の上昇にともない 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数は徐々に減少する傾向を示した。この熱処理温度と 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数の関係は、図 6-11 の熱処理温度と I_D/I_G 比の関係とおおよそ逆の傾向であった。

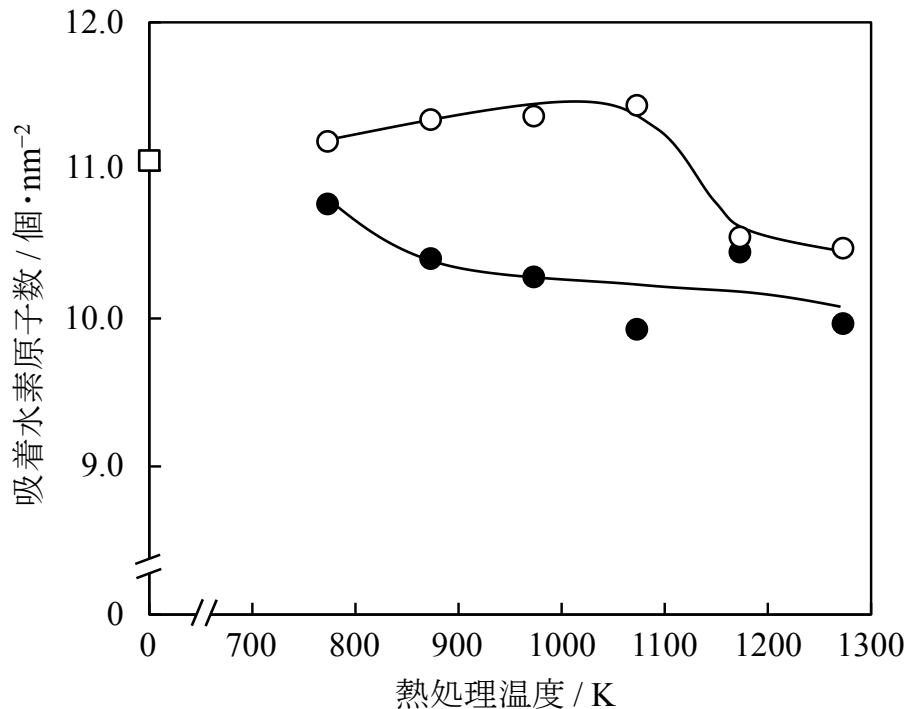


図 6-17 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の熱処理温度と 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数の関係
 水素圧力 : 0.7 MPa
 □ : 未熱処理 KB
 水蒸気賦活 / ○ : あり, ● : なし

図 6-17 で示したように、水蒸気賦活あり 1273 K で熱処理した試料の吸着水素原子数は、水蒸気賦活ありで熱処理した試料の中では最少であった。しかしながら、表 6-1 で示したように比表面積および細孔容積が大きいため、水素吸着量 (図 6-16) としては最大値を示したと考えられる。

図 6-18 に未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の I_D/I_G 比と 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数の関係を示す。 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する傾向を示した。KB の水素吸着には I_D/I_G 比、すなわち結晶特性が大きく関与していることが明

らかとなった.したがって,水蒸気賦活あり 1173 K で熱処理した試料において,比表面積は増加したにもかかわらず水素吸着量 (図 6-16) および 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数 (図 6-17) が大きく減少したことは,結晶特性の低下が影響したものと考えられる. また,水蒸気賦活あり 1273 K で熱処理した試料では高い比表面積を示したが, I_D/I_G 比が増加,すなわち結晶特性が低下したために,図 6-16 中の未熱処理 KB から 1073 K で熱処理した試料までの比表面積と水素吸着量の比例関係から外れたと考えられる. さらに,水蒸気賦活なし 773 K から 1073 K で熱処理した試料の水素吸着量の減少も,その I_D/I_G 比の増加,すなわち結晶特性の低下が大きく影響しているものと示唆された.

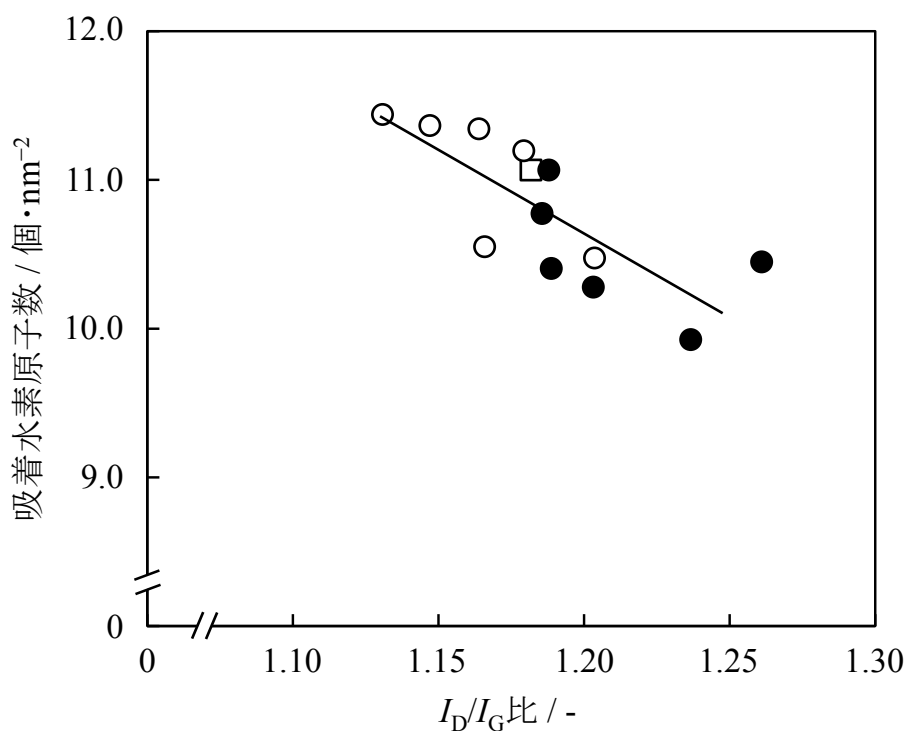


図 6-18 未熱処理 KB および各条件で熱処理した KB の I_D/I_G 比と 1 nm^2 あたりの吸着水素原子数の関係
 水素圧力 : 0.7 MPa
 □ : 未熱処理 KB
 水蒸気賦活 / ○ : あり, ● : なし

6.4 むすび

本章では、市販汎用炭素材料である KB を用いて、水蒸気賦活および様々な温度での熱処理を行い、比表面積および結晶特性が水素吸着におよぼす影響について検討した。熱処理温度の上昇は比表面積のみならず、メソ細孔容積およびマイクロ細孔容積の増加にも効果的であった。さらに、水蒸気賦活はそれらの多孔質特性のさらなる向上に寄与した。これは、水蒸気と KB の炭素が反応するためであった。水蒸気賦活あり、高温熱処理時にはグラファイト層間隔が拡大していることも確認された。

また、炭素六員環構造の秩序正しさを表しており、結晶特性の指標とした I_D/I_G 比は、水蒸気賦活あり熱処理では熱処理としては比較的低温である 1073 K で最小となり、それ以上の熱処理温度では増加に転じた。一方、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 比も増加したことから、水蒸気賦活により結晶特性が変化することが示された。この I_D/I_G 比が小さい、すなわち構造欠陥が少ないほど、単位面積あたりの吸着水素原子数は増加する傾向にあることが明らかとなった。結晶特性も水素吸着に対して重要な因子であることが示された。本章では炭素材料としてカーボンブラックの一種である KB を用いたが、水素貯蔵メカニズムが試料表面での吸着であることから、この I_D/I_G 比と単位面積あたりの吸着水素原子数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であると考えられる。比表面積が高く、乱れや欠陥等のない結晶構造を有する炭素材料の作製やその利活用による、水素吸着特性のさらなる向上が期待される。

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

7.1 まえがき

第6章では、ケッチェンブラック (Ketjen Black, KB) を用いて、結晶特性、すなわち炭素六員環構造の秩序正しさが向上することにより、単位面積あたりの吸着水素原子数が増加することを報告した。本研究における水素吸着等温線測定の高水素導入圧力は 1 MPa ではあるが、水素貯蔵材料としては水素吸着量のさらなる増加が必要である。そこで、第6章で報告した最適熱処理条件も活用して、KB への金属修飾を行うこととした。この金属修飾は、吸着水素と水素吸着材料の相互作用を強めることから水素吸着量の増加に寄与する[53, 62]。修飾金属種として、水素吸着量の増加効果を発現する Pd[38, 70]を選択した。しかしながら、Pt および Pd には水素吸着特性を向上させる効果はないとする報告[126-128]がされているのも事実である。ただし、少なくとも初期水素吸着速度の向上については確認されている[127]。したがって、Pd 修飾が KB の水素吸着特性および水素吸着プロセス等におよぼす影響を明らかにする必要がある。

また、吸着材への水素の吸着熱は、一般的に $4\text{--}7\text{ kJ}\cdot\text{mol H}_2^{-1}$ である[60]。そのため、特徴的な水素吸着量は低温で観測されている[4]。実際、第4章および第5章にて示したように、炭素材料および FeNiCr 修飾炭素材料どちらにおいても、77K および室温での水素吸着量には明確な差がみられた。しかし、実用面から炭素材料および金属修飾炭素材料による水素貯蔵を考えると、ある程度温和な温度で水素吸着特性を発現させることが望ましい。金属修飾炭素材料の水素吸着の温度依存性を明確化することにより、一例として液化天然ガスの冷熱(111 K)の利用による新しい水素貯蔵の提案も可能と考えている。活性炭の一種である AX-21 については、77–273 K での水素吸着特性および水素吸着エンタルピー変化が報告されている[60]。しかし、KB では種々の温度での水素吸着特性、さらに水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化は報告されていない。

本章では、幅広い温度域での水素吸着等温線測定により、金属修飾量、水素吸着量および温度の関係を明確化することとした。また、熱力学解析として、水素吸着エンタルピーおよびエントロピー変化を求めることにより、水素吸着プロセス等について考察した。

7.2 試料および実験方法

a 試料

炭素材料として、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製のケッチェンブラック EC600JD (KB) を用いた。また、Pd 前駆体としてシグマアルドリッチ製 Pd(II)アセチルアセトナート (Palladium(II) acetylacetonate, Pd(acac)₂, Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂, 純度 99%) を、溶媒として関東化学 (株) 製メタノール (Methanol, CH₃OH, 純度 >99.8%) を用いた。

b 実験方法

図 7-1 に Pd 修飾 KB 作製のためのフローシートを示す。目標 Pd 修飾量を 0.5 mass%, 5.0 mass% および 10 mass% と設定し、目的試料である Pd 修飾 KB が 0.06 g 得られるように KB および Pd(acac)₂ を秤量した。なお、顆粒状 KB は、めのう乳鉢を用いて手動で 5 min 粉碎することにより粉末状にした。周波数 100 kHz の超音波照射下にて、メタノール 20 cm³ を入れたビーカーに Pd(acac)₂ を溶解させた。その後、粉末状 KB を添加し、同様の条件にて 30 min 分散させることで Pd-KB 分散液を作製した。この分散液を真空乾燥させ、最後に 343 K まで上昇させることでメタノールを除去した。得られた Pd-KB 乾燥物の炭化前のガス置換として、Ar-5% H₂ ガスを流量 100 cm³・min⁻¹ にて 30 min 流通させた。その後、ガス流量一定、昇温速度 20 K・min⁻¹、温度 1073 K、保持時間 2 h にて熱処理することで、Pd 修飾 KB を得た。なお、Ar-5% H₂ ガスは試料回収時まで流通させた。また、水蒸気賦活のための流通ガスへの水蒸気付与は、試料入りアルミナポートを仕込んだ炉心管に流入させる前に水に吹き込むことにより行った。

なお、水素吸着等温線測定温度は 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K の計 7 温度とした。また、試料名は Pd 未修飾では KB と、Pd 修飾 KB では KB_x とした。ここで、x はエネルギー分散型 X 線分析により求めた実 Pd 量 (mass%) を示す。

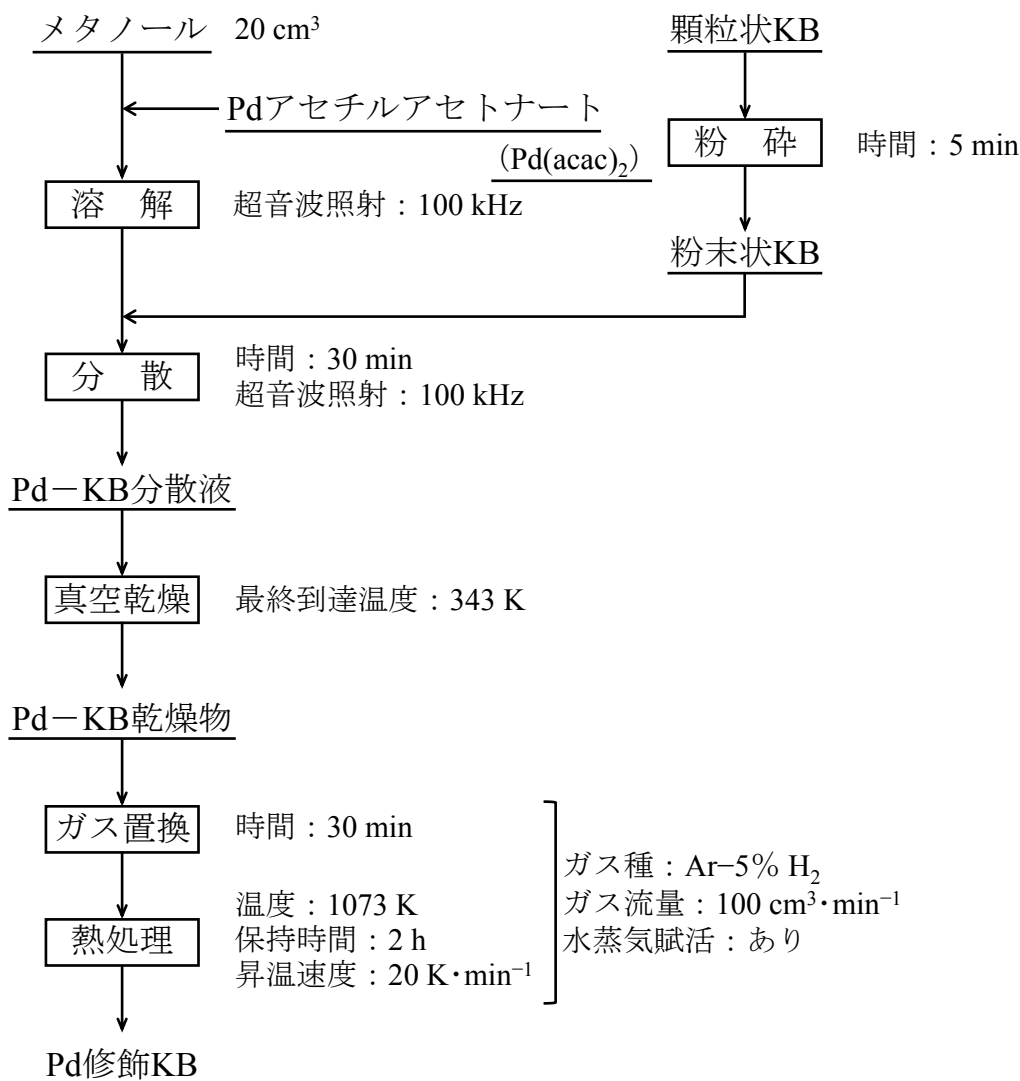


図 7-1 Pd 修飾 KB 作製のためのフローシート

c 水素吸着エンタルピーおよびエントロピー評価

水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化は、式 7-1 に示す van't Hoff の式より求めた。なお、エンタルピー変化およびエントロピー変化を決定するための基準水素圧力値は、水素吸着量 0.05 mass%, 0.35 mass%, および 0.1 mass% から 1.0 mass%間の各 0.1 mass%の計 12 点における値とした。

$$\ln \frac{P_{hyd}}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{式 7-1})$$

ここで、 P_0 : 基準圧力 (0.101325 MPa), R : 気体定数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) および T : 絶対温度 (K) である。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 材料特性

作製した3種類のPd修飾KBのPd修飾量は、0.6 mass%、4.9 mass%および9.3 mass%であり、これらのPd修飾量は目標値とほぼ一致した。

KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の透過型電子顕微鏡写真（低倍率）を図7-2に示す。Pd粒子は球状であり、分散していることが確認された。

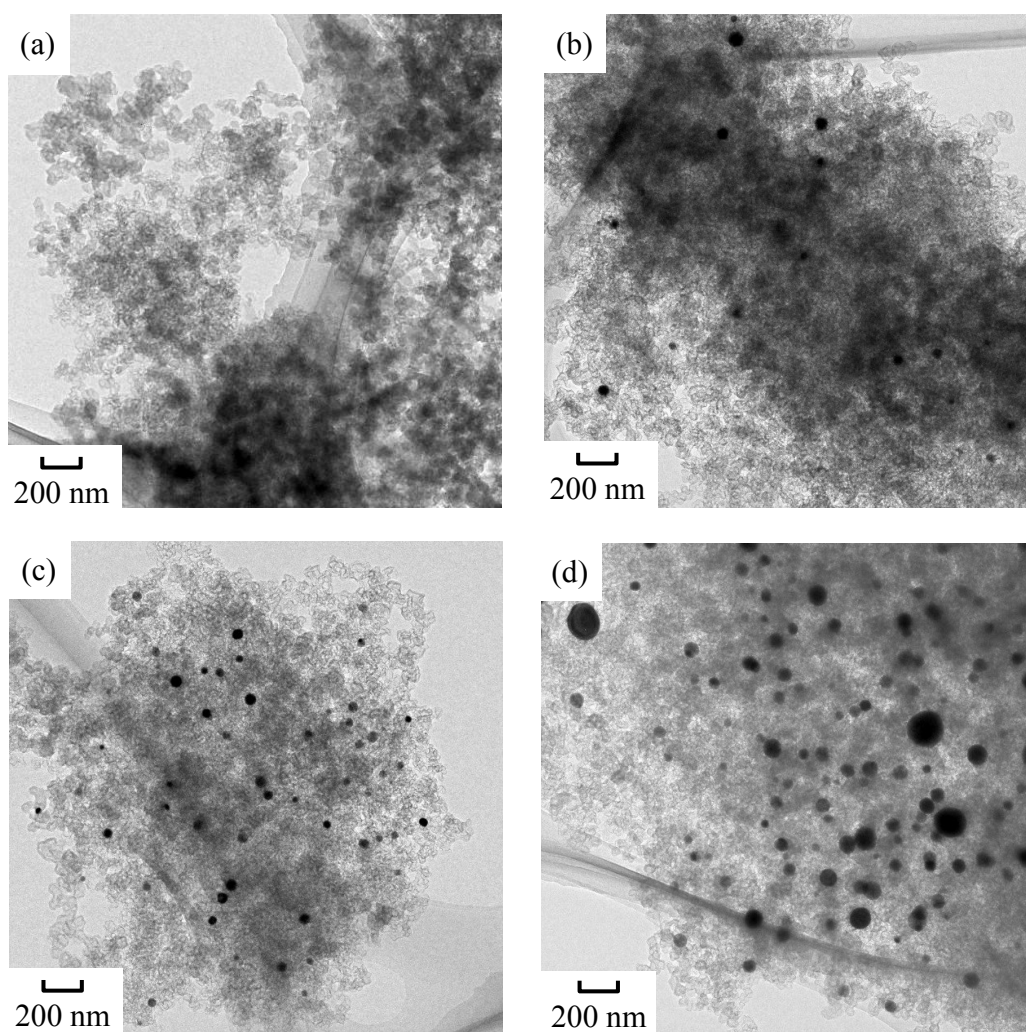


図 7-2 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の透過型電子顕微鏡写真（低倍率）

(a) : KB, (b) : KB_0.6, (c) : KB_4.9, (d) : KB_9.3

つぎに、それらの試料の透過型電子顕微鏡写真（高倍率）を図 7-3 に示す。なお、図 7-3 (a) は図 6-2 (a) と同一であり、以降に示した KB のデータも本章にて新規に測定または評価した場合を除いて、第 6 章と同一ものを比較として示した。Pd 粒子径は (b) KB_0.6 では約 25 nm であり、(c) KB_4.9 では約 25–30 nm であった。KB_4.9 の Pd 修飾量は KB_0.6 の約 8.2 倍であったが、Pd 修飾量の増加はほとんど Pd 粒子数の増加に反映されていた。一方、(d) KB_9.3 では Pd 粒子数の増加に加えて、Pd 粒子径の増加および不均一化が確認された。

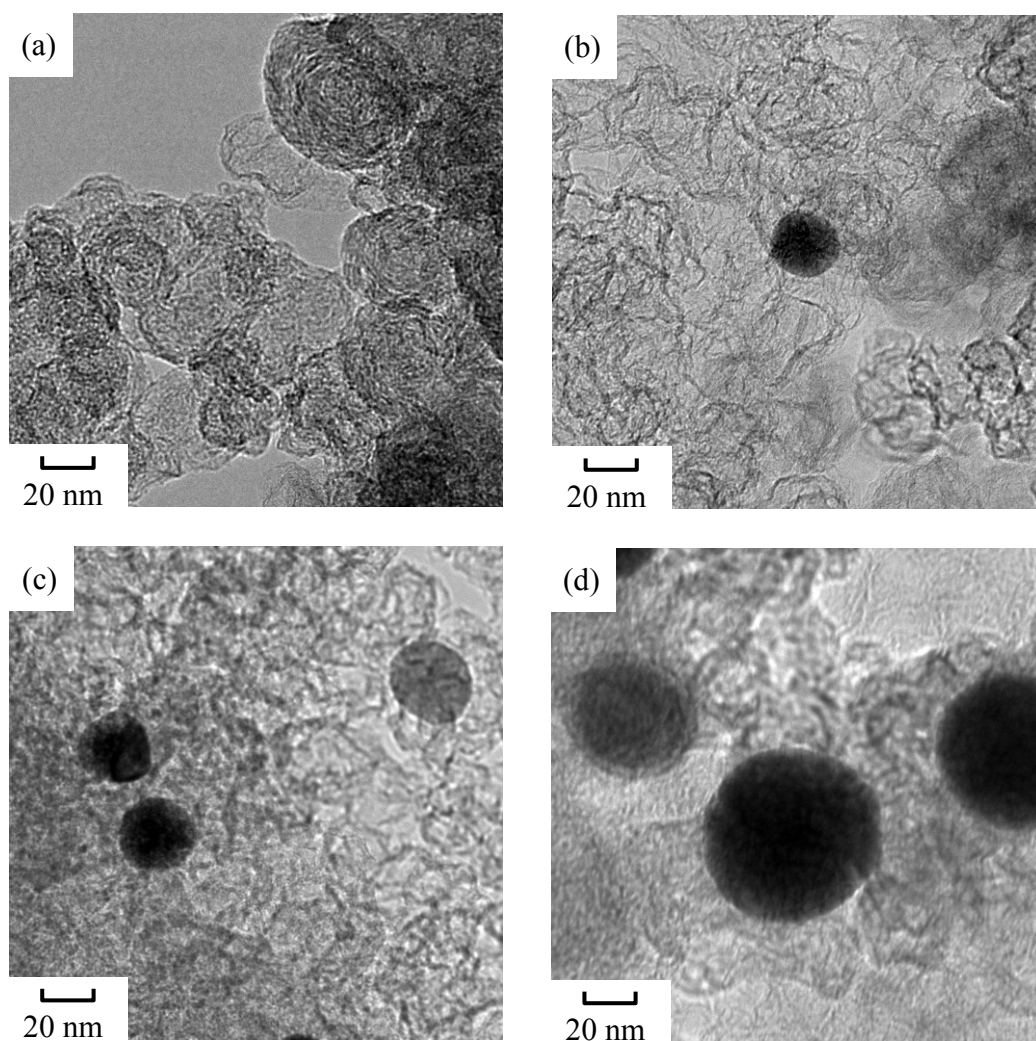


図 7-3 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の透過型電子顕微鏡写真（高倍率）

(a) : KB, (b) : KB_0.6, (c) : KB_4.9, (d) : KB_9.3

図 7-4 に KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の窒素吸着放出等温線を示す。Pd 修飾量の増加にともない窒素吸着量は減少した。また、すべての試料において相対圧 0.01 以下での急激な窒素吸着等温線の立ち上がりからマイクロ細孔の存在が、さらに相対圧約 0.45–0.85 でのヒステリシスループからメソ細孔の存在が示された。

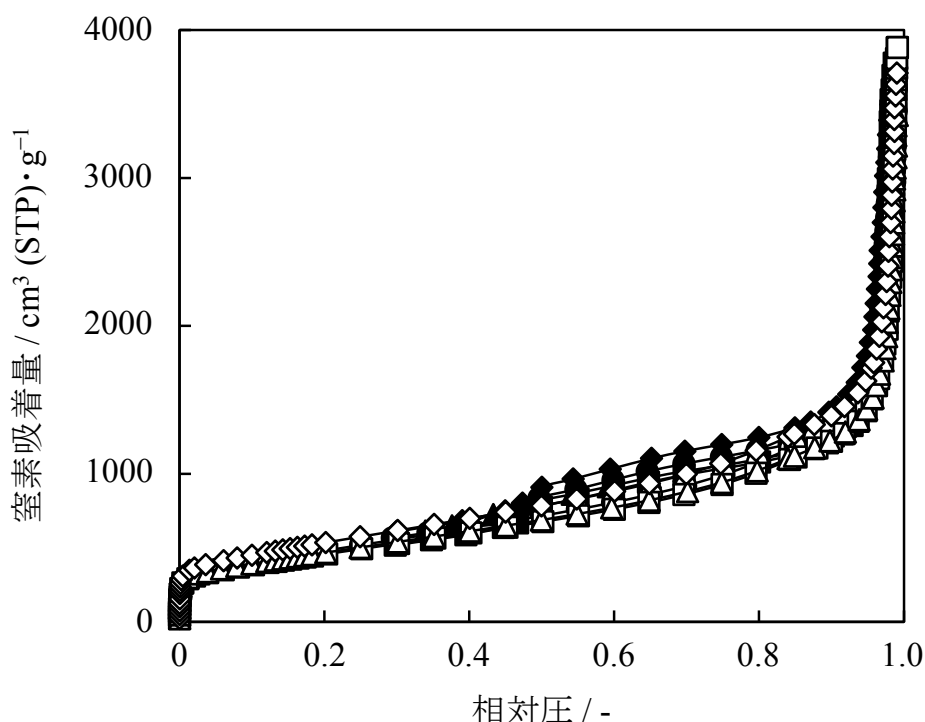


図 7-4 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の窒素吸着放出等温線
 白記号：吸着，黒記号：放出
 ◇, ◆ : KB, ○, ● : KB_0.6, △, ▲ : KB_4.9,
 □, ■ : KB_9.3

図 7-5 に KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の細孔径分布を示す。ここで示す細孔径分布は、マイクロ細孔領域における MP 法およびメソ細孔領域における BJH 法それぞれから得られたデータをまとめたものである。すべての試料において、マイクロ細孔領域では複数の細孔径分布ピークが見られた。一方、メソ細孔領域では細孔径分布ピークは確認されなかった。すなわち、Pd 修飾 KB もマイクロ細孔が優位の材料であることが示された。

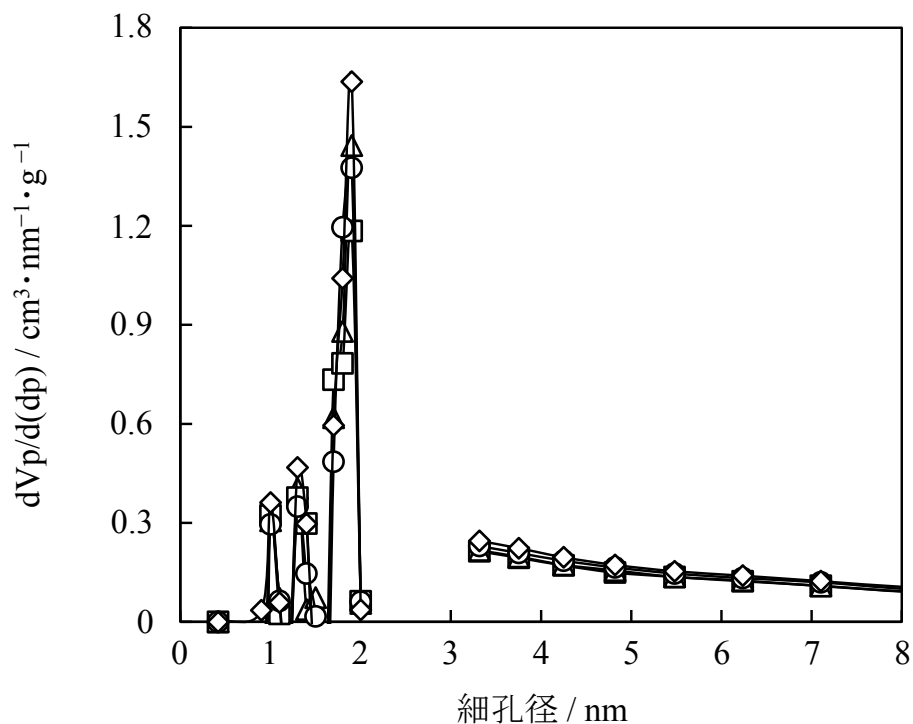


図 7-5 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の細孔径分布

◇ : KB, ○ : KB_0.6, △ : KB_4.9, □ : KB_9.3

表 7-1 に KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の多孔質特性を示す. 比表面積, メソ細孔容積およびマイクロ細孔容積は, Pd 修飾量の増加にともない減少する傾向を示した. Pd が KB の表面を被覆していることや, 細孔を塞いでいることが考えられる.

表 7-1 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の多孔質特性

試料	比表面積 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	メソ細孔容積 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	マイクロ細孔容積 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
KB	1296	2.09	0.290
KB_0.6	1315	1.98	0.152
KB_4.9	1152	1.81	0.203
KB_9.3	1140	1.85	0.139

図 7-6 に KB, KB_0.6, KB_4.9, KB_9.3 および Pd(acac)₂ の X 線回折図形を示す。すべての試料 ((a) - (d)) において, $2\theta=24^\circ$ および 44° 付近にそれぞれグラファイトの(002)面および(100)面に帰属されるハローピークが確認された。(b) KB_0.6 では $2\theta = 40^\circ$ および 47° に回折ピークが確認された。(c) KB_4.9 および (d) KB_9.3 では, さらに $2\theta=68^\circ, 82^\circ$ および 87° にもピークが確認された。これらの回折ピークは Pd (#00-005-0681) と同定され, このピーク強度は Pd 修飾量の増加とともに増大した。一方, (e) Pd(acac)₂ の回折ピークは, Pd 修飾 KB では確認されなかった。したがって, Pd(acac)₂ は完全に熱分解したこと, さらに Pd は金属相として存在していることが確認された。

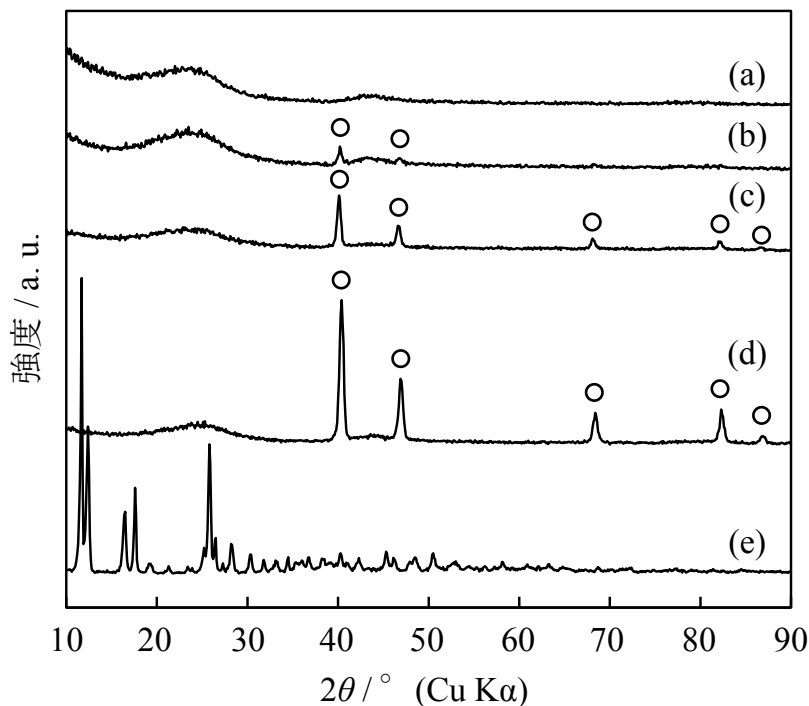


図 7-6 KB, KB_0.6, KB_4.9, KB_9.3 および Pd(acac)₂ の X 線回折図形
 (a) : KB, (b) : KB_0.6, (c) : KB_4.9, (d) : KB_9.3,
 (e) : Pd(acac)₂
 ○ : Pd (#00-005-0681)

図 7-7 に KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 のラマンスペクトルを, 表 7-2 にそれらの試料の G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比を示す。Pd 修飾後においても, すべての試料において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バンドがそれぞれ 1340 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に確認された。また、KB の I_D/I_G 比は図 6-11 でも示したように 1.18 であり、無秩序な炭素が存在することが示された。KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の I_D/I_G 比はそれぞれ 1.21, 1.25 および 1.21 であった。Pd 修飾工程により構造欠陥の割合がわずかに増加したと考えている。

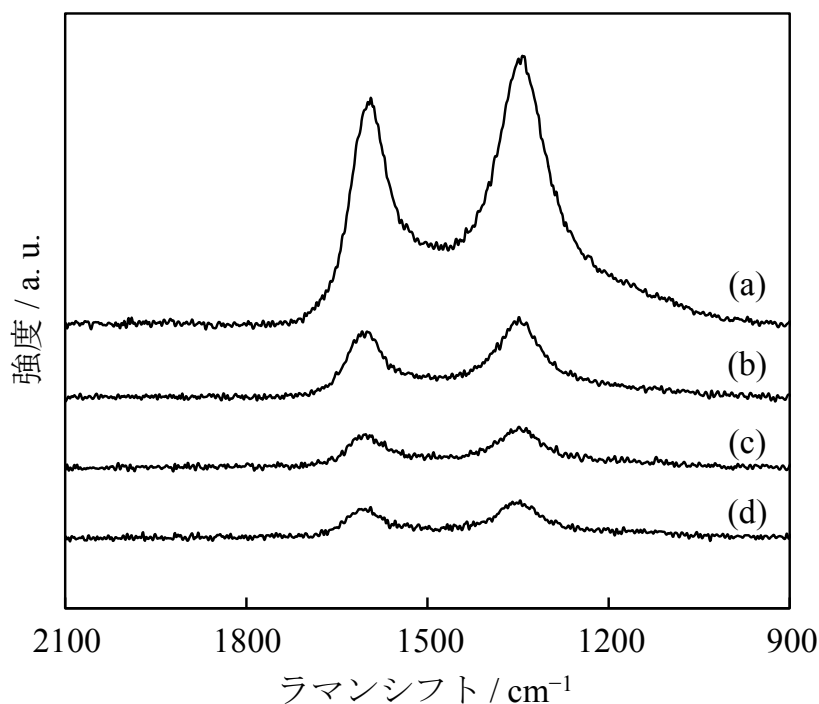


図 7-7 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 のラマンスペクトル
(a) : KB, (b) : KB_0.6, (c) : KB_4.9, (d) : KB_9.3

表 7-2 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の G バンドピーク波数, D バンドピーク波数および I_D/I_G 比

試料	Gバンドピーク cm^{-1}	Dバンドピーク cm^{-1}	I_D/I_G 比 -
KB	1594	1343	1.18
KB_0.6	1600	1349	1.21
KB_4.9	1596	1349	1.25
KB_9.3	1594	1347	1.21

7.3.2 水素吸着特性

図 7-8 (A), (B), (C) および (D) に, KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 それぞれの 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における水素吸着等温線を示す. (A) KB および (B) KB_0.6 は, 273 K においてそれぞれ水素圧力 0.38 MPa および 0.42 MPa にて水素吸着が飽和に達した. 水素吸着飽和時の圧力は KB が KB_0.6 よりも低圧であったことから, Pd が共存することで水素吸着特性が向上していることが示唆された. 一方, (C) KB_4.9 および (D) KB_9.3 ではすべての温度で水素圧力とともに水素吸着量が増加した. また, 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. システムとしての目標値である 6.5 mass% の水素量は, より高い水素圧力が必要であると考えられる.

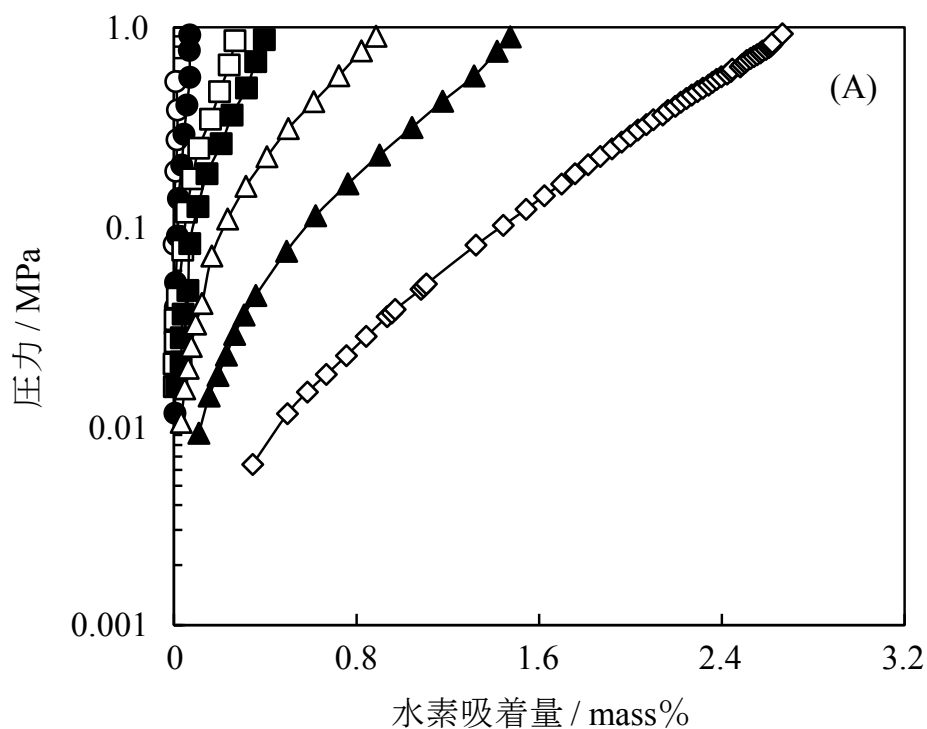


図 7-8 (A) KB の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における水素吸着等温線
温度 / K, ◇ : 77, ▲ : 98, △ : 123, ■ : 148, □ : 173, ● : 223, ○ : 273

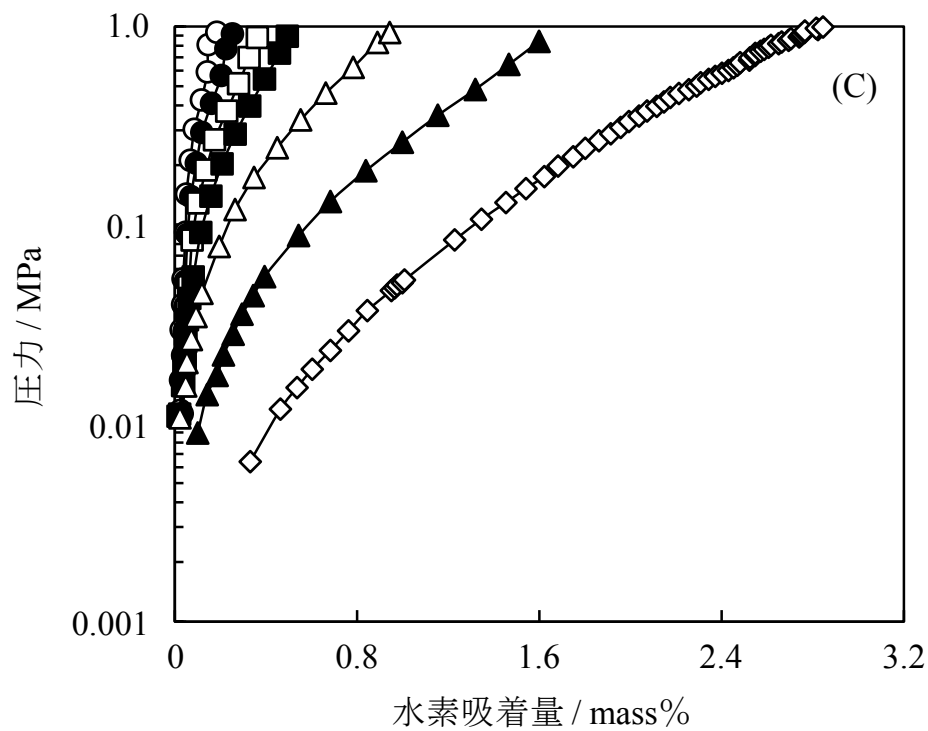
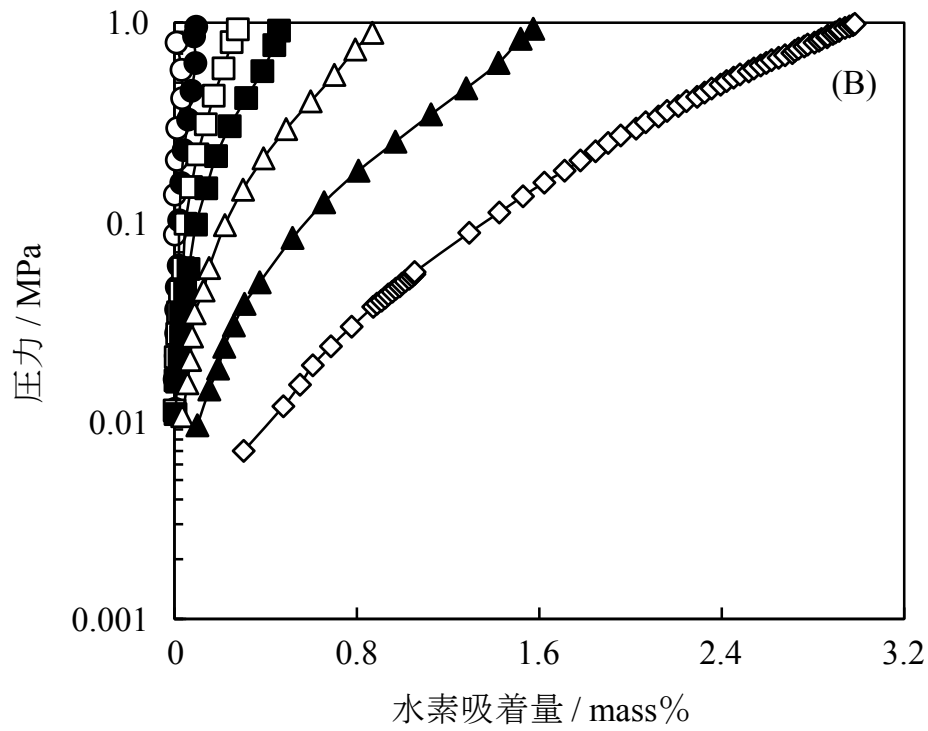


図 7-8 (B) および (C) KB_0.6 および KB_4.9 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における水素吸着等温線
 温度 / K, ◇ : 77, ▲ : 98, △ : 123, ■ : 148, □ : 173, ● : 223, ○ : 273

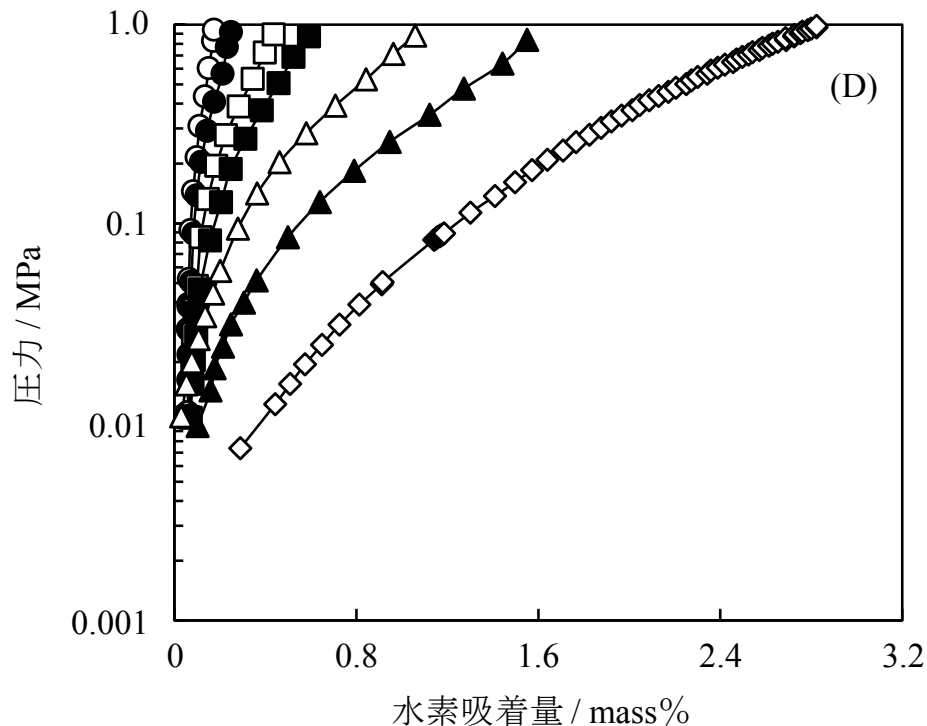


図 7-8 (D) KB_9.3 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における水素吸着等温線
 温度 / K, ◇ : 77, ▲ : 98, △ : 123, ■ : 148, □ : 173, ● : 223, ○ : 273

図 7-9 に KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における水素圧力 0.8 MPa での水素吸着量を示す。水素吸着量は内挿法により求めた。なお, 図 7-8 で示したように 273 K において, KB および KB_0.6 は水素吸着が飽和に達したため, その飽和時の水素吸着量を用いた。最大水素吸着量を示した 77 K および最小水素吸着量を示した 273 K におけるブランク測定による測定精度は, それぞれ $\pm 0.093 \text{ mass\%}$ および $\pm 0.035 \text{ mass\%}$ であった。すなわち, 各水素吸着量の差は有意差であった。はじめに, 炭素材料のみならず, 金属修飾炭素材料による水素吸着においてもより低温が有利であることが明らかとなった。また, 水素吸着量はほぼすべての条件において Pd 共存により増加した。77 K における KB の水素吸着量は 2.61 mass\% であり, KB_0.6 は最大となる水素吸着量である 2.81 mass\% を示した。また, 98 K

で最も高い水素吸着量を示したのは KB_4.9 であり、123 K 以上では KB_9.3 であった。これは、低温度では炭素材料の水素吸着特性が向上するために、少ない Pd 量でも効率良く協同効果が発現した一方で、高温度では水素吸着は起きにくくなるが、Pd の水素分子解離効果が向上したためと考えられる。そのため、123–273 K 間の各温度では Pd 修飾量の増加にともない水素吸着量も増加する傾向を示したと考えられる。さらに、223 K および 273 K では KB および KB_0.6 のグループ、KB_4.9 および KB_9.3 のグループの 2 つのグループに分けられ、そのグループ間には明確な水素吸着量の差がみられた。本研究の条件内での高温域にあたる 2 つの温度、223 K および 273 K にて、とくに金属修飾の顕著な効果をもたらすためには、ある閾値以上の Pd 修飾量が必要であると考えられる。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。

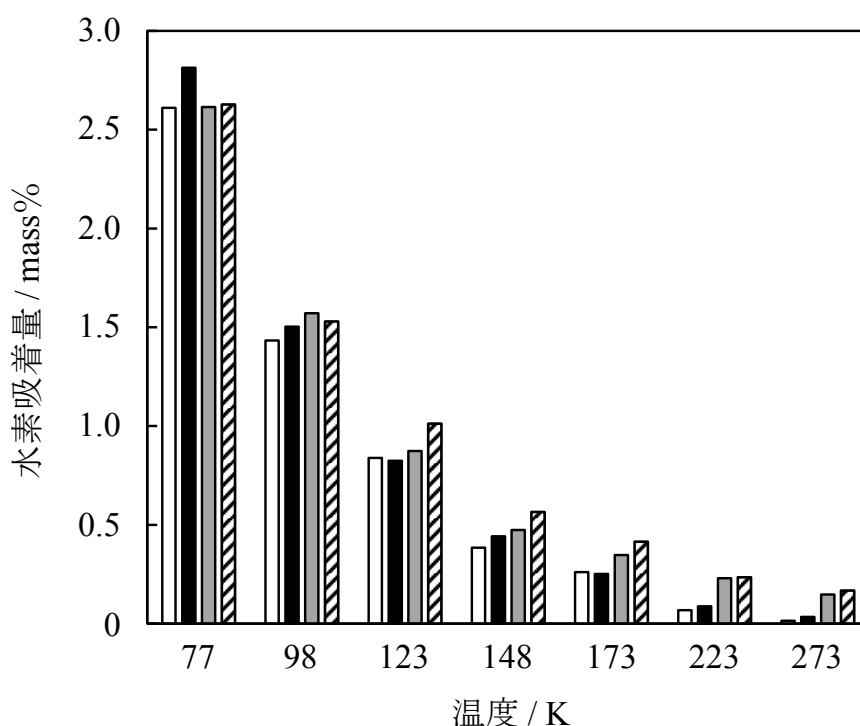


図 7-9 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における 0.8 MPa での水素吸着量
□ : KB, ■ : KB_0.6, ▒ : KB_4.9, ▨ : KB_9.3

ここで、Pd 修飾 KB に加えて、第 6 章の未熱処理 KB および本章と同じ温度である 1073K にて熱処理を行った KB の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量を図 7-10 にまとめた。未熱処理 KB および 1073K 熱処理 KB では水素分子での最大水素吸着量である 2.34 mass% を下回った。Pd 修飾 KB では、作製した 3 種類すべての試料において水素吸着量の増加が確認された。KB_0.6 では水素分子での最大水素吸着量付近まで水素吸着量は増加し、さらに Pd_4.9 および KB_9.3 ではその水素分子での最大水素吸着量を上回った。KB への Pd 修飾は水素吸着量の増加に有効であることがあらためて示された。

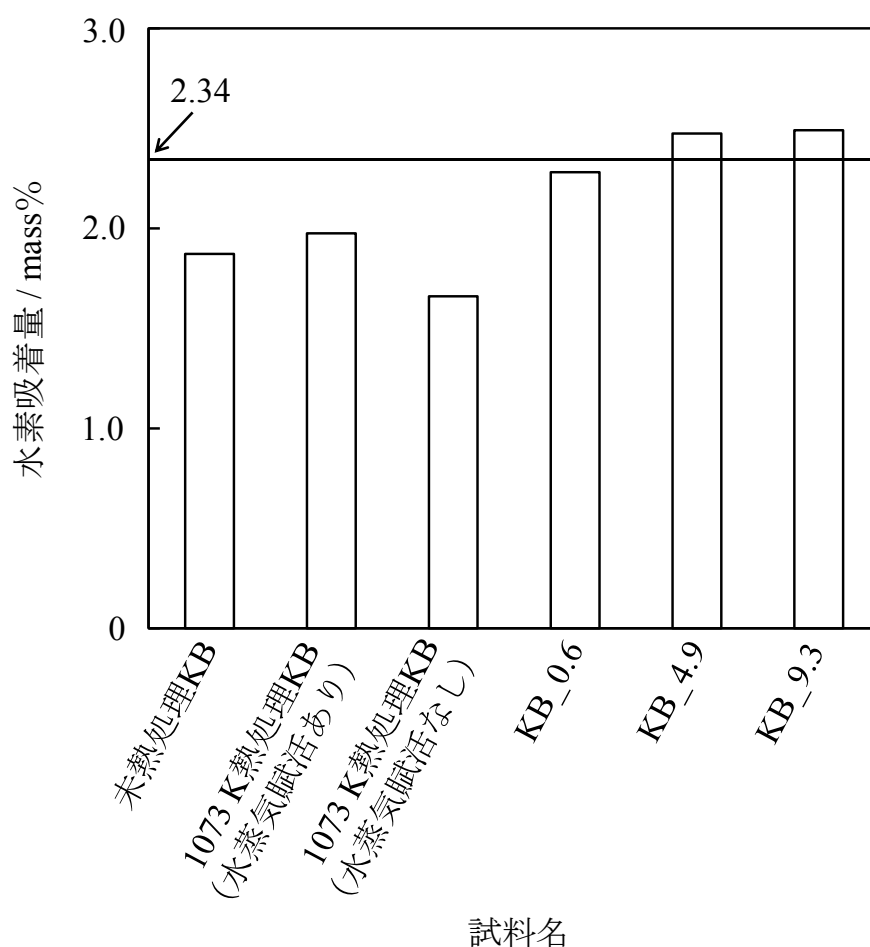


図 7-10 未熱処理 KB, 1073 K 熱処理 KB および Pd 修飾 KB の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量

図 7-11 に KB_0.6 の 77 K における繰り返し水素吸着等温線を示す。1 回目の水素吸着等温線は、図 7-8 (B) で示した KB_0.6 の 77 K における水素吸着等温線と同一である。0.8 MPa における 1 回目および 2 回目の水素吸着量は、それぞれ 2.81 mass% および 2.94 mass% であった。なお、水素吸着量としては、1 回目の水素吸着等温線測定から求めた値が反映されている。

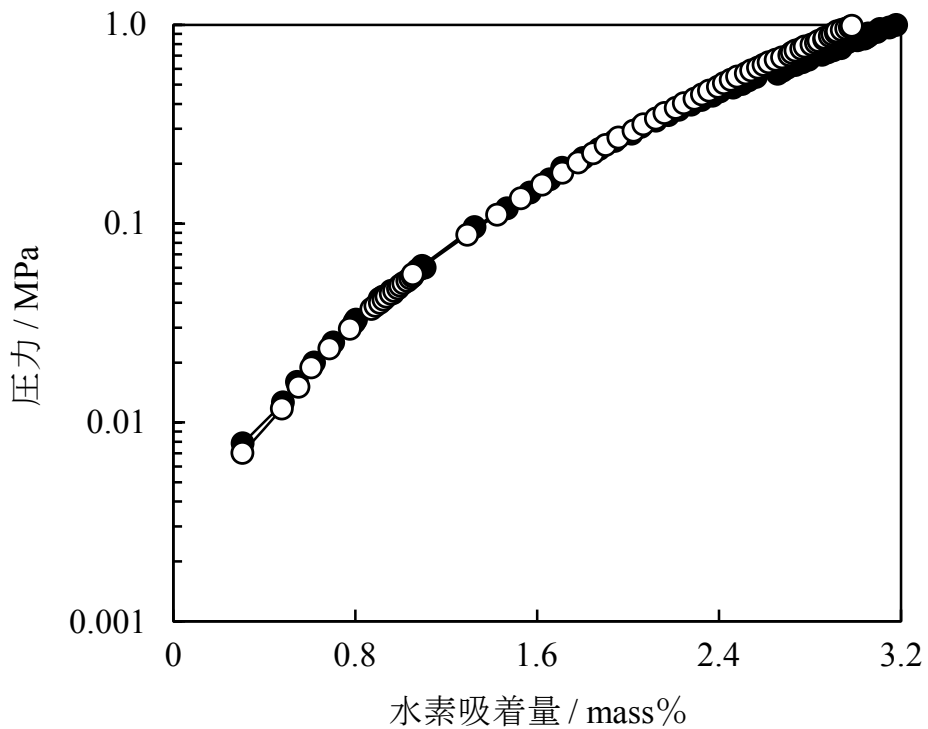


図 7-11 KB_0.6 の 77 K における繰り返し水素吸着等温線
○ : 1 回目, ● : 2 回目

試料の水素貯蔵形態をまとめると、少なくとも以下の 3 つの水素の貯蔵形態が想定される[70].

- (1) 水素の物理吸着.
- (2) Pd 水素化物の形成.
- (3) Pd から KB への水素原子のスピルオーバー.

ここで、あらためて水素吸着における協同効果について検証した. 図 7-12 に KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における 0.8 MPa での過剰水素吸着量を示す.

過剰水素吸着量は実測水素吸着量から物理吸着量と Pd 水素化物を形成する時に取り込まれる水素量の合計値を減算することで求めた. 過剰水素吸着量は, スピルオーバーの寄与によるものとほぼ等しいと考えられる.

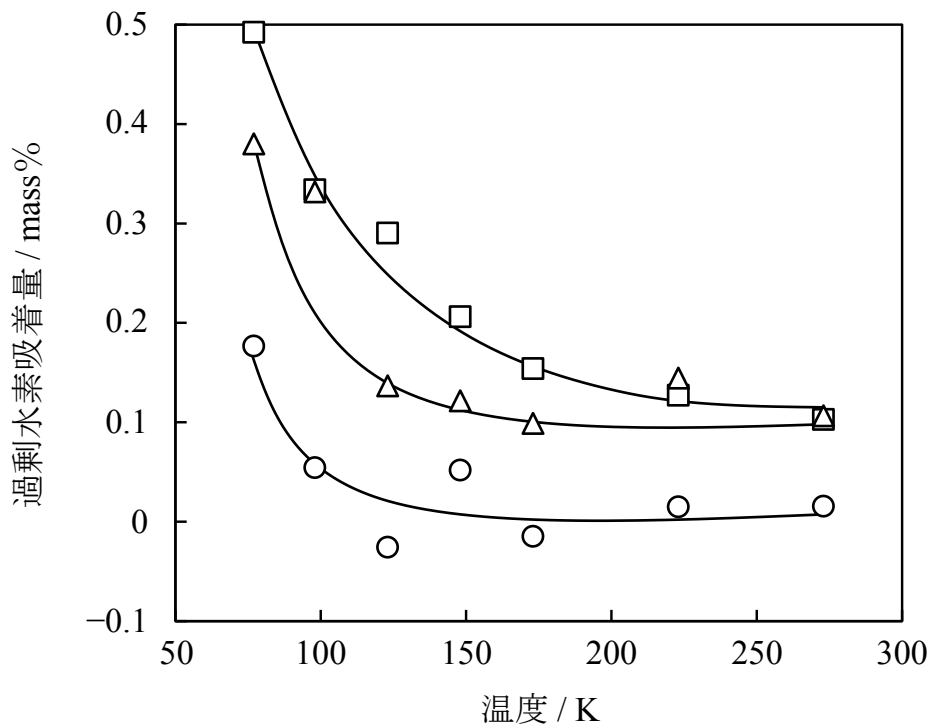


図 7-12 KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の 77 K, 98 K, 123 K, 148 K, 173 K, 223 K および 273 K における 0.8 MPa での過剰水素吸着量
○ : KB_0.6, △ : KB_4.9, □ : KB_9.3

Pdは低圧下、室温で速やかに水素化物を形成する[129]が、本章の水素吸着等温線測定の高温度は273 Kであることに留意する必要がある。Pdが水素化物PdH_{0.6}[5]を形成した場合、水素含有量は0.565 mass%と求められた。そこで、KB_0.6を一例として、KBとの比表面積およびPd修飾量の差を考慮すると、77 Kにおける水素の貯蔵機構(1)および(2)による水素量は、それぞれ2.63 mass%および 3.39×10^{-3} mass%と求められた。したがって、この時の全水素量は2.63 mass%となり、この水素吸着量は実測値より0.18 mass%小さい値であった。PdとKBの協同効果による水素吸着量の増加が示された。

また、全体として、過剰水素吸着量も低温度ほど増加する傾向を示した。試料別では、Pd修飾量が最も少ないKB_0.6は、低温度で急激に過剰水素吸着量が増加した。一方、Pd修飾量が最も多いKB_9.3では、温度の低下にともない徐々に過剰水素吸着量が増加した。比表面積などは減少しているにもかかわらず、Pd修飾量が多い試料が過剰水素吸着量の観点では効果的であった。すなわち、Pd修飾量の影響を大きく受けるものと考えられた。図7-8および図7-9にて示したように、実際にはKB_0.6が77Kで最大となる水素吸着量を示した。原子状水素の生成および吸着を効率良く行うことによる、さらなる水素吸着量の増加が期待される。

7.3.3 水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化

図7-13 (A), (B), (C) および (D) に、図7-8に示した各試料の水素吸着等温線のデータから導き出されたKB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 それぞれのvan't Hoffプロットを示す。なお、各基準水素吸着量は内挿法により求めた。後述の水素吸着エンタルピー変化の絶対値 ($|\Delta H|$) およびエントロピー変化の絶対値 ($|\Delta S|$) を詳細に求めるために、水素吸着量として0.1 mass%から1.0 mass%までの0.1 masa%刻みに加えて、0.05 mass%および0.35 mass%を基準点に追加した。また、図中の点線は近似直線である。KBのvan't Hoffプロットはすべての基準水素吸着量において良好な直線性を示した。一方、Pd修飾KBでは、基準水素吸着量が小さいほど直線性は低下した。また、その傾向もPd修飾量が多いほど、大きいものであった。なお、KB_9.3の水素吸着量0.05 mass%におけるvan't Hoffプロットは、複数の水素吸着等温線のデータが得られなかったために算出されなかった。

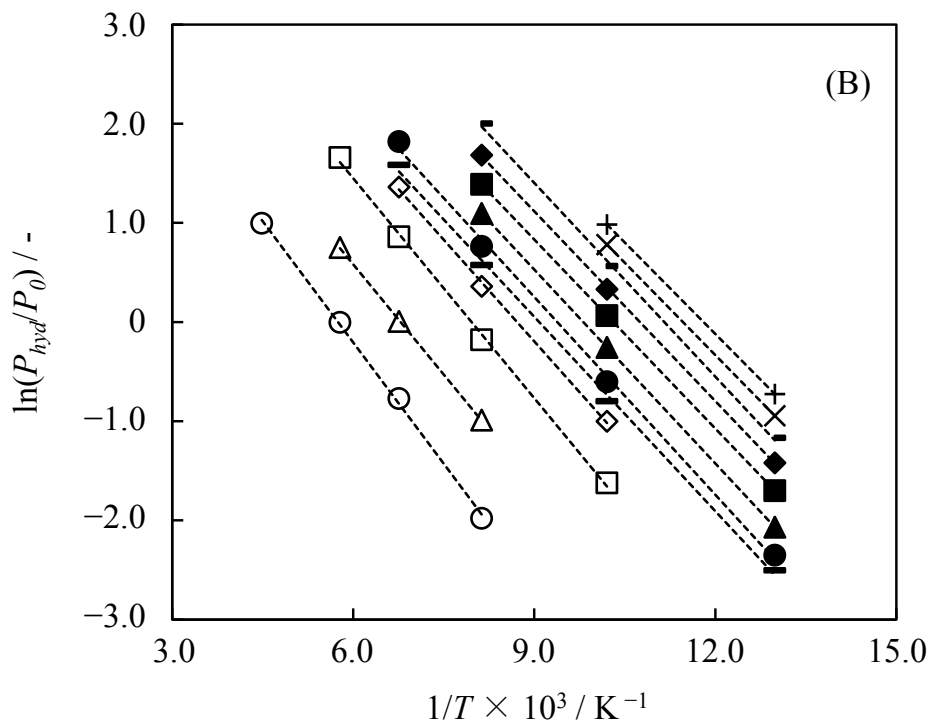
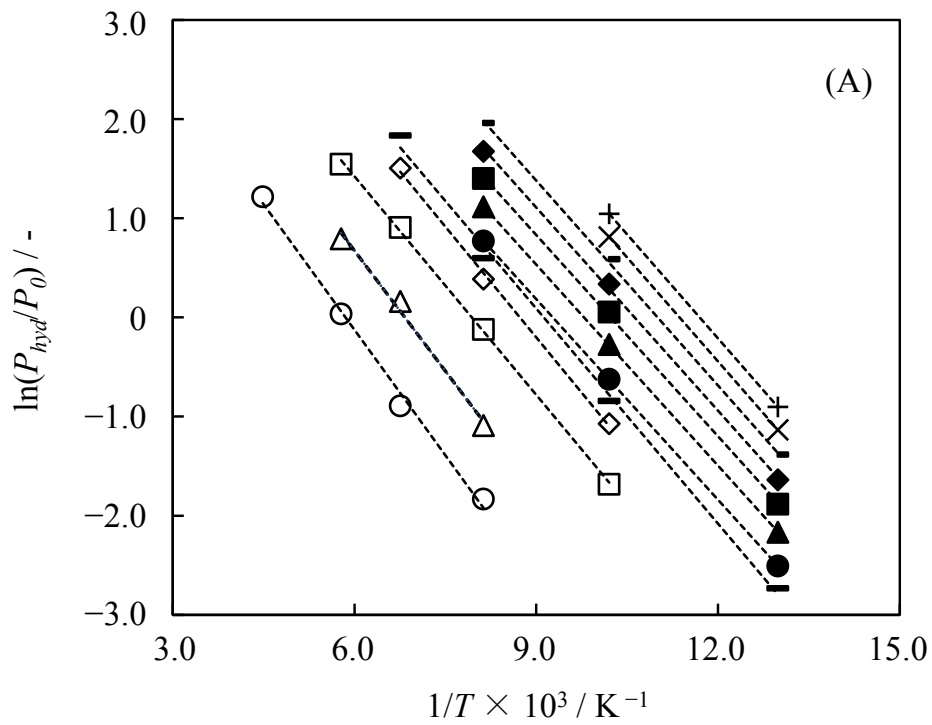


図 7-13 (A) および (B) KB および KB_0.6 の van't Hoff プロット
 ○ : 0.05, △ : 0.1, □ : 0.2, ◇ : 0.3,
 — : 0.35, ● : 0.4, ▲ : 0.5, ■ : 0.6,
 ◆ : 0.7, - : 0.8, × : 0.9, + : 1.0

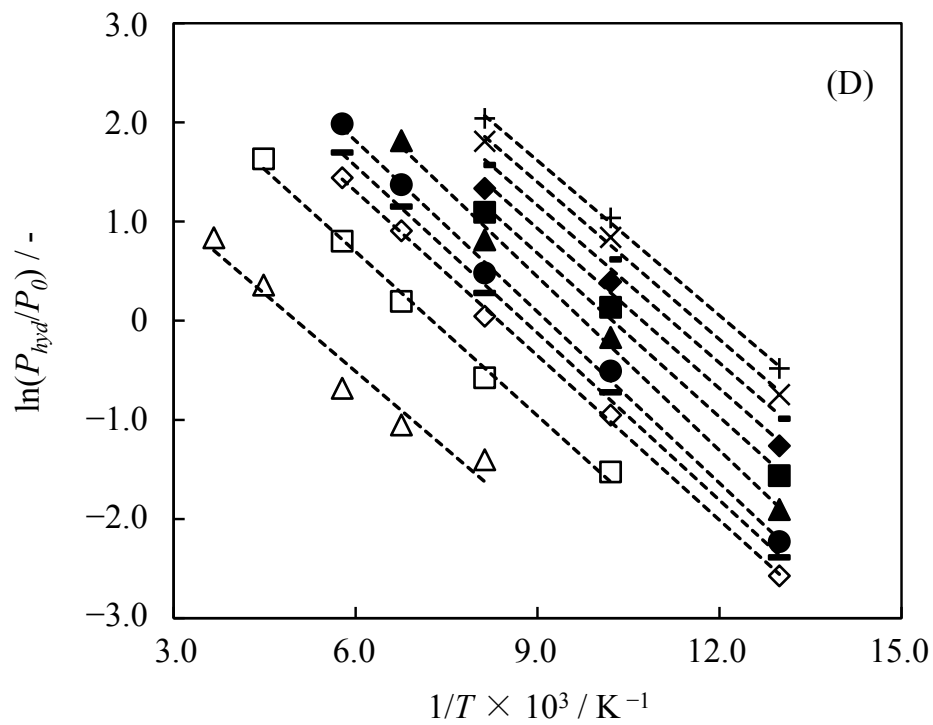
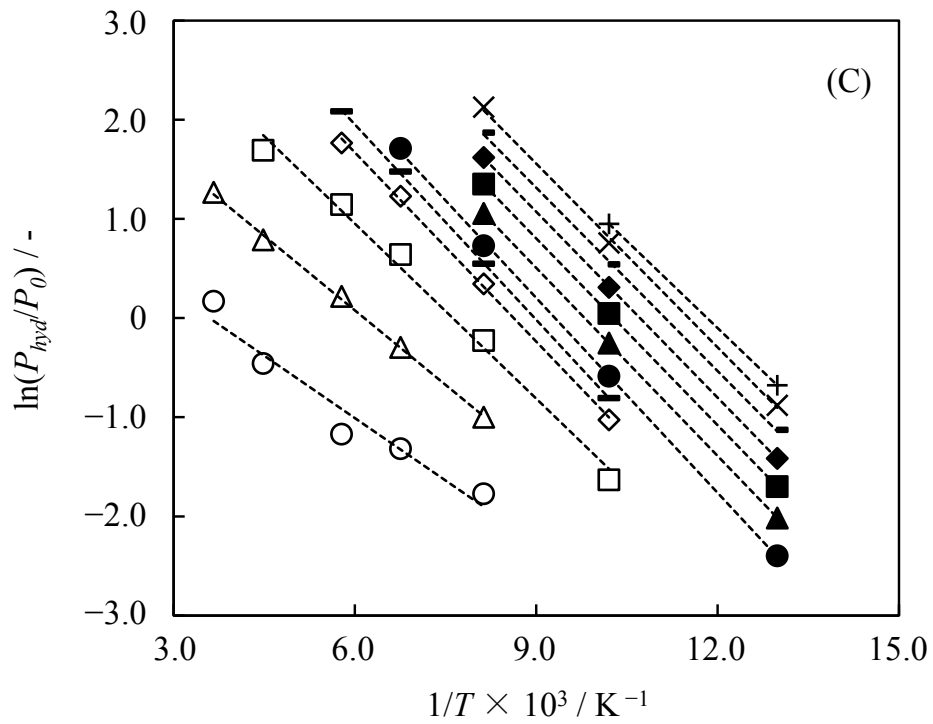


図 7-13 (C) および (D) KB_4.9 および KB_9.3 の van't Hoff プロット
 ○ : 0.05, △ : 0.1, □ : 0.2, ◇ : 0.3,
 — : 0.35, ● : 0.4, ▲ : 0.5, ■ : 0.6,
 ◆ : 0.7, - : 0.8, × : 0.9, + : 1.0

図 7-14 および図 7-15 に、KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の水素吸着量と $|\Delta H|$ および $|\Delta S|$ の関係をそれぞれ示す。水素吸着量に対する $|\Delta H|$ および $|\Delta S|$ の挙動は、比較的滑らかであった。KB の水素吸着量 0.05 mass%における $|\Delta H|$ は 7.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol H}_2^{-1}$ であり、水素吸着量の増加にともない $|\Delta H|$ は徐々に減少する傾向を示した。これは、KB は水素吸着に対して不均一な結合エネルギーサイト[39, 130]を有していることを示している。また、水素は高温では深いポテンシャルサイトのみ、低温では浅いポテンシャルサイトにも落ち着くことが報告されている[59]。水素吸着量 0.4 mass%以降の $|\Delta H|$ は、約 $5.7 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol H}_2^{-1}$ であった。これらのことから、水素は KB の深いポテンシャルサイトから順に吸着していくこと、さらにその KB の深いポテンシャルサイトは約 0.4 mass%の水素吸着量で占有されたことが考えられる。

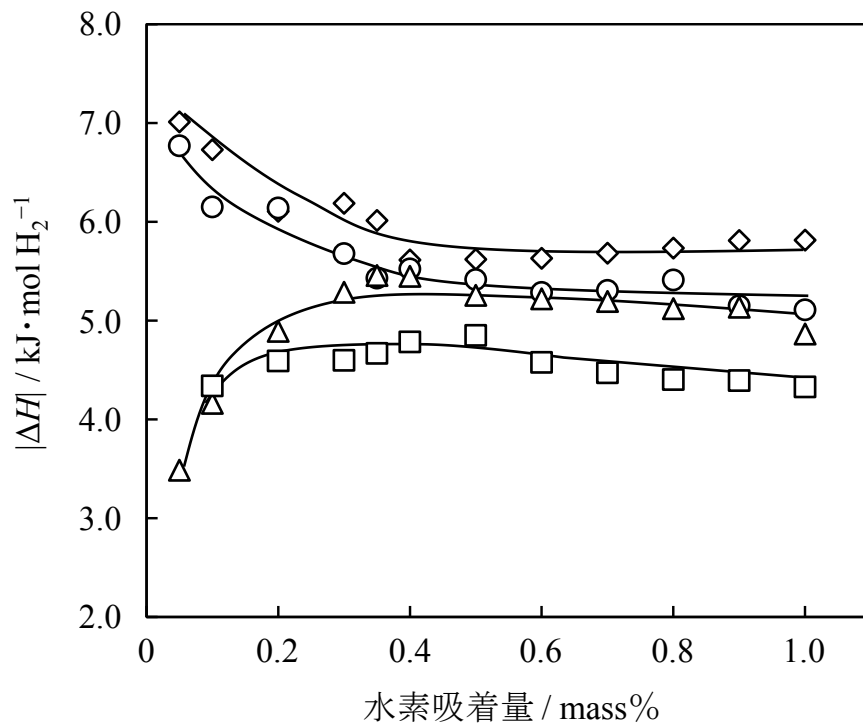


図 7-14 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の水素吸着量と水素吸着エンタルピー変化の関係
 ◇ : KB, ○ : KB_0.6, △ : KB_4.9, □ : KB_9.3

さらに、KB の $|\Delta H|$ は、表 7-3 に示す種々の非晶質炭素材料の水素吸着エンタルピー変化とほぼ一致した。

表 7-3 種々の非晶質炭素材料の水素吸着エンタルピー変化

試料	分類	エンタルピー kJ·mol H ₂ ⁻¹	温度 K	出典
Filtercarb GCC 8x30	活性炭	6.8 ^{a)} -7.7±0.4 ^{b)}	77-318	[39]
Filtercarb PHA	活性炭	6.8 ^{a)} -7.0±0.4 ^{b)}	77-318	[39]
Nuchar SA-1500	活性炭	7.0±1.3 ^{a)}	77-318	[39]
SAC-02	活性炭	4.05-5.52	77.15-298.15	[51]
Litchi trunk based activated carbon	活性炭	5.6-7.9	77-90	[52]
AX-21	活性炭	6.4 ^{a)}	77-298	[60]
KB	カーボン ブラック	5.7±0.1-7.0	77-273	本研究

a) 平均値

b) 極低水素濃度領域

Pd 修飾 KB では、どの基準水素吸着量においても Pd 修飾量が多いほど $|\Delta H|$ は減少した。これは、Pd が多い場合には水素吸着の安定性が小さい、すなわち、水素吸着が平衡に達しにくくなっていると考えられた。さらに、この現象は Pd が KB のポテンシャルサイトへの水素の吸着を阻害しているためと示唆された。Pd 修飾量別では、KB_0.6 の $|\Delta H|$ は KB の $|\Delta H|$ よりわずかに小さい値であり、水素吸着量に対する挙動も同様であった。一方、KB_4.9 および KB_9.3 の $|\Delta H|$ は水素吸着開始時点では KB および KB_0.6 よりも一段と小さく、さらに低水素吸着量領域では水素吸着の進行にともない $|\Delta H|$ が増加する傾向がみられた。この特異的な挙動は、KB および KB_0.6 から確認された、通常の水素吸着エンタルピー変化とは逆の挙動であった。そこで、この現象について、「原子状水素吸着」および「水素吸着にともなう吸熱および発熱反応」の 2 つの観点から考察した。

この水素吸着の進行にともない $|\Delta H|$ が増加する傾向から、水素吸着初期では吸着した水素の安定性が小さく、水素吸着の進行にともないその水素吸着が安定化していくことが示唆された。

はじめに、原子状水素吸着の観点から検討する。Pd の効果により生成した原子状水素が不安定な状態で吸着していると考えている。その後、水素分子の安定的な吸着が進行していくことにより、 $|\Delta H|$ は増加したと推測している。また、KB_4.9 および KB_9.3 でのみ、この $|\Delta H|$ の増加傾向が確認されたことは、Pd 量が多いために生成する原子状水素数も多くなり、その影響が大きく現れたためと考えられる。

つぎに、水素吸着にともなう吸熱および発熱反応の観点から検討する。水素吸着は発熱反応である。一方、Pd の運動はおそらく吸熱過程である。したがって、 $|\Delta H|$ の小ささは吸熱過程によって相殺、抑制されたためと推測している。水素吸着エンタルピー変化は水素吸着過程および水素吸着に付随する過程が反映されており、後者はおそらく水素吸着サイトの形成（水素吸着の促進）のための何らかの KB-Pd 安定構造の変化であると考えている。この場合においても水素吸着が安定化していくと推測された。この現象は水素吸蔵合金における安定性逆転の法則（The rule of reversed stability）[131-133]に類似していた。この法則は、簡潔に述べると合金の安定性と生成水素化物の安定性は相反するというものである。本章においては、何らかの KB-Pd 安定構造が形成されると水素吸着は相対的に不安定になる、すなわち Pd 修飾 KB はより高い水素圧力および低い温度にて、より多くの水素を吸着するようになると解釈される。

図 7-15 に示すように、すべての試料で水素吸着の進行にともない $|\Delta S|$ は増加した。 $|\Delta S|$ は、材料に吸着した際の水素の運動性の抑制の程度を表している。すなわち、 $|\Delta S|$ の増加は水素吸着の進行にともない水素を吸着できる範囲が縮小したためと考えられる。水素の自由度が減少したとも表現できる。エントロピー変化は上記でも述べたように気体の水素分子の固定化の程度に相当するため、水素の標準エントロピーである $130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol H}_2^{-1}$ とほぼ一致する[4]。すべての試料の $|\Delta S|$ は、その水素の標準エントロピーに達していなかった。これは水素吸着が飽和に達していないことを示している。どの基準水素吸着量においても、Pd 修飾量が多いほど、 $|\Delta S|$ は減少した。Pd 共存では水素は材料表面にてある程度の動きがあることが示唆された。さらに、KB_4.9 および KB_9.3 では、低水素吸着域での $|\Delta S|$ の小ささが他の2試料よりも顕著であった。吸着時の水素の動きがより大きく、不安定であったためと示唆された。この水素吸着エントロピー変化からの水素吸着の考察は、前述の $|\Delta H|$ の考察と一致した。 $|\Delta S|$ からも水素吸着特性の評価、すなわち水素吸着量の予測も可能であると考えている。

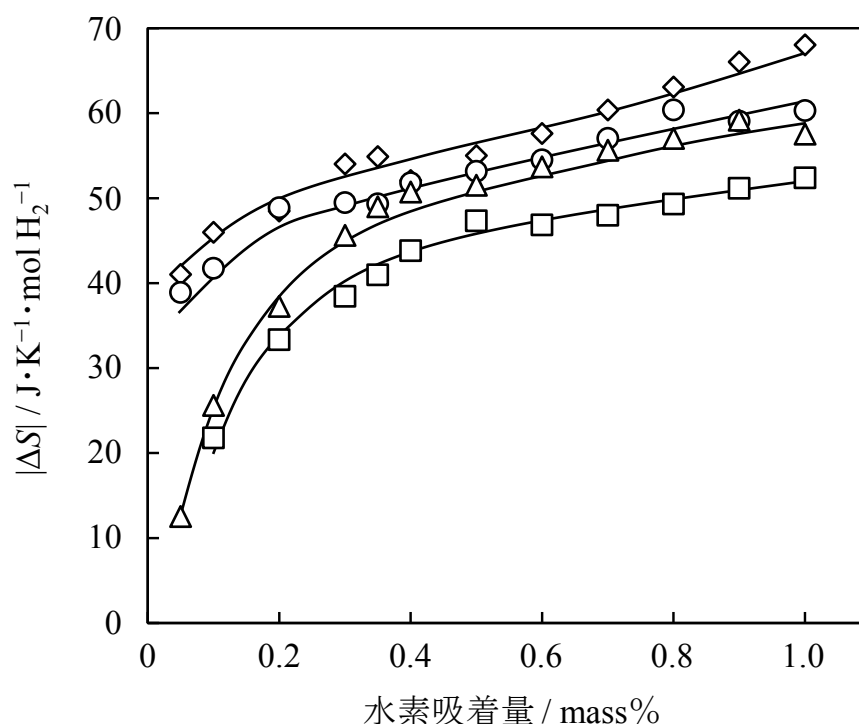


図 7-15 KB, KB_0.6, KB_4.9 および KB_9.3 の水素吸着量と水素吸着エントロピー変化の関係

◇ : KB, ○ : KB_0.6, △ : KB_4.9, □ : KB_9.3

7.4 むすび

本章では、Pd 修飾量の異なる 3 種類の KB 試料 (Pd 修飾量 : 0.6 mass%, 4.9 mass% および 9.3 mass%) を作製し、Pd 修飾量および吸着時の温度が水素吸着量におよぼす影響について検討した。

Pd の有無にかかわらず、低温度ほど水素吸着量は増加した。また、Pd の共存は、ほぼすべての条件において水素吸着量を増加させた。これらのことから、KB に修飾した Pd による水素吸着における協同効果が確認された。水素吸着温度別では、77 K での水素吸着に適する Pd 修飾量は 0.6 mass% であった。一方、98 K では 4.9 mass% であり、123 K 以上では 9.3 mass% であった。より高い温度では、それぞれの温度において、Pd 修飾量が多いほど高い水素吸着量を示した。また、Pd 修飾 KB では特徴的な水素吸着エンタルピー変化およびエントロピー変化が確認された。Pd による KB の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、水素吸着初期段階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、カーボンブラックをはじめとする炭素材料を用いた、金属修飾炭素材料の水素貯蔵材料として可能性が示された。金属と炭素材料の協同効果による水素吸着量の増大には、原子状水素の生成および吸着の両立が必要であった。さらに、Pd 修飾の最適化は、各目的温度において過剰な水素吸着量を最大にした上で具体的に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、最初に本論文で報告した各試料の水素吸着量について整理した。

はじめに、図 8-1 に各試料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係を示す。図中の直線は比表面積と水素分子での最大水素吸着量の関係を示している。なお、第 6 章で報告した熱処理 KB については、第 7 章の Pd 修飾 KB と同温度で処理した試料を抜粋、記載した。黒記号で示した金属未修飾の炭素材料の水素吸着量は、水素分子での最大水素吸着量と同等、またはそれを下回った。一方、白記号で示した金属修飾炭素材料、または金属-炭素複合材料では水素分子での最大水素吸着量を上回り、水素吸着における協同効果が明らかとなった。金属種として FeNiCr を用いた試料の水素吸着量は、比表面積が小さいこともあり、Pd 修飾 KB より少ないが、協同効果は大きく発現しており、FeNiCr の効果も示された。

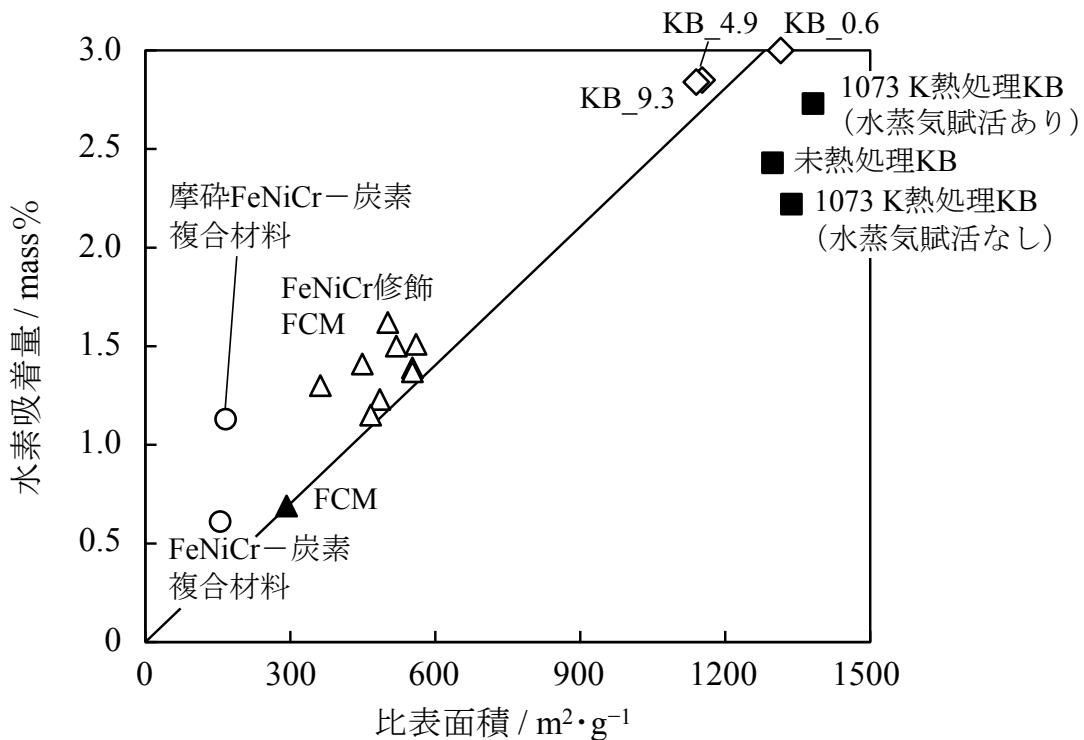


図 8-1 各試料の比表面積と 77 K における水素吸着量の関係
 白記号：金属修飾炭素材料，または金属-炭素複合材料
 黒記号：炭素材料

図 8-2 に各試料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量を示す。アルコール CVD 法により作製した FeNiCr-炭素複合材料，とくに摩砕後では高い水素吸着量を示した。金属修飾炭素材料，または金属-炭素複合材料の実用化には，協同効果の高効率な発現が重要であることが示された。また，FeNiCr-KB 系も水素貯蔵材料の候補のひとつになると期待される。

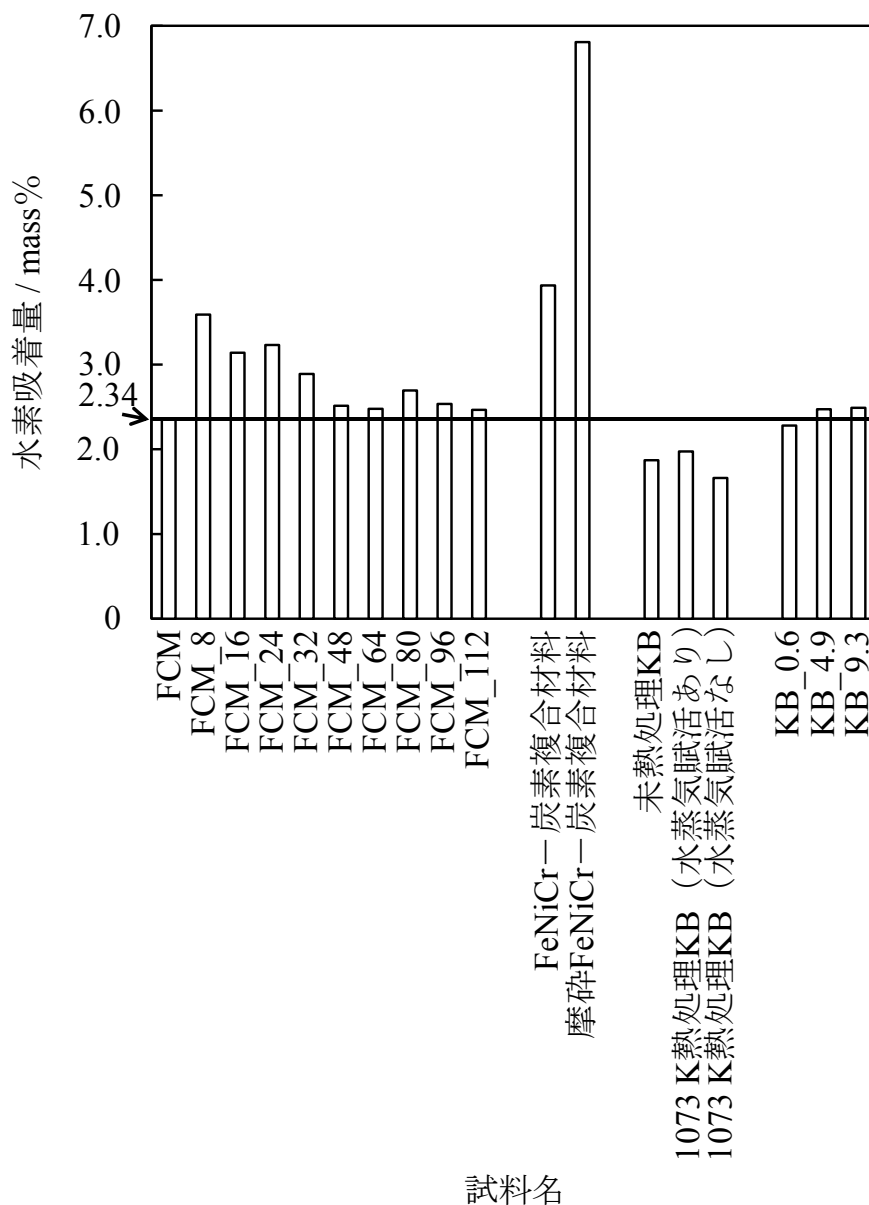


図 8-2 各試料の 77 K における比表面積 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あたりの水素吸着量

第1章 本研究の目的

本章では、水素貯蔵材料の一種である炭素材料の特徴および水素吸着における利点等について解説した。また、水素吸着量の増加を目的とした金属の修飾では、水素吸着における協同効果に関して議論が続いている現状を述べた。そこで、本研究では基礎的研究および応用的研究のそれぞれから、作製した試料の構造、組成および物性の相互関係の明確化、水素吸着における協同効果発現の確認およびその向上の検討、さらに水素吸着プロセスの解明等を行うこととした。また、得られた成果から、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論じることとした。

第2章 本研究の背景

本章では、水素エネルギーシステムとともに、水素キャリア等について、具体例も挙げて解説した。水素貯蔵材料についてはその特徴および水素含有量等もまとめた。さらに、炭素材料の比表面積と水素吸着量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、炭素材料の種類を整理し、本研究に関連する試料の作製方法について述べた。

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、炭素材料および金属修飾炭素材料のキャラクタリゼーションに用いた装置、前処理条件および測定・評価手法を述べた。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) および金属アセチルアセトナートを溶解させた *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金属アセチルアセトナート含有 PAN 繊維を炭化させることで、FeNiCr 修飾繊維状炭素材料 (Fibrous Carbon Material, FCM) を作製した。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で $112 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。FeNiCr 未修飾の FCM の比表面積は $292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。その濃度を $24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ として作製した FeNiCr 修飾 FCM の比表面積は $501 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり，最大となる水素吸着量 $1.62 \text{ mass}\%$ (77 K , 0.75 MPa) を示した。さらに，この試料は最大となるマイクロ細孔容積も有しており，水素吸着にはマイクロ細孔も重要であることが示された。FCM の水素吸着量は水素分子での最大水素吸着量とほぼ一致した。一方，FeNiCr 修飾 FCM においては，すべての仕込み金属アセチルアセトナート濃度条件において，水素分子での最大水素吸着量を上回る水素吸着量が確認された。Ni は金属相として存在しており，水素分子解離効果が維持されていると考えられる。昇温脱離測定からは，最大水素吸着量を示した FeNiCr 修飾 FCM にて，低温度での新たな水素放出が確認された。FeNiCr 修飾は水素に対して活性なサイトの形成も含めた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化学気相蒸着法を用いた FeNiCr と炭素の複合化による協同効果の発現，および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協同効果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 $0.61 \text{ mass}\%$ (77 K , 0.78 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 $1.13 \text{ mass}\%$ (77 K , 0.77 MPa) に増加した。摩砕前後どちらの FeNiCr-炭素複合材料においても，水素吸着量は水素分子での最大水素吸着量を上回った。とくに，摩砕 FeNiCr-炭素複合材料の水素吸着量は，水素分子での最大水素吸着量の約 2.9 倍に達した。Ni は金属相であった。昇温脱離測定からは，金属と炭素の複合化による水素貯蔵後の放出および摩砕 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・重水素混合ガス貯蔵後の放出ガス種は，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。この 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，高効率な原子状水素の吸着および放出が示された。

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一種である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が水素吸着特性におよぼす影響について検討した。

KB の比表面積および結晶特性は、熱処理温度および水蒸気賦活の有無により幅広く変化した。熱処理温度の上昇により、KB の比表面積は増加した。水蒸気賦活も比表面積の増加に有効であった。結晶特性の指標として、ラマンスペクトルより得られたグラファイトの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。水蒸気賦活は結晶特性にも影響をおよぼすことが示された。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する傾向を示した。水蒸気賦活なしでは、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、水蒸気賦活の有無に関わらず、 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する傾向を示した。この I_D/I_G と単位面積あたりの吸着水素原子数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。高比表面積を有し、かつ結晶構造に乱れの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

本章では、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特性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 の計 7 温度における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することが確認された。また、Pd 修飾により比表面積は減少したが、ほぼすべ

での条件において KB よりも水素吸着量は増加した。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%が水素吸着に適する Pd 修飾量であった。吸着温度により適切な Pd 量は異なるが，水素吸着における協同効果が確認された。原子状水素の生成および吸着の両立が重要であることも示された。また，どの基準水素吸着量においても Pd 修飾量の増加にともない，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は小さくなることが確認された。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にあり，その領域のエントロピー変化の絶対値はきわめて小さいものであった。これらの挙動から，Pd による KB の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，水素吸着初期段階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具体的に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，本論文で報告し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 章までの各章の内容を総括した。

本論文は，多様な形態を有する新規金属 (FeNiCr) 修飾炭素材料および既存材料を活用した試料を設計・作製し，その試料の構造，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，とくに金属と炭素材料による水素吸着における協同効果の発現について，基礎および応用の両面から研究を行い，総括したものである。水素吸着特性の評価手法および水素吸着プロセスについても論じており，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と期待している。

文 献

著者論文リスト(A)

- [A1] Takehiro Kaneko, Yasuhiro Watanuki, Takeshi Toyama, Yoshiyuki Kojima, Nobuyuki Nishimiya, Hydrogen sorption and desorption behaviors of metal-carbon composites prepared by alcohol CVD method, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 16323–16329 (2015).
- [A2] Takehiro Kaneko, Yasuhiro Watanuki, Takeshi Toyama, Yoshiyuki Kojima, Nobuyuki Nishimiya, Characterization and hydrogen sorption behaviors of FeNiCr-carbon composites derived from Fe, Ni and Cr-containing polyacrylonitrile fibers prepared by electrospinning method, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 10014–10022 (2017).
- [A3] 金子剛大, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, カーボンブラックの水素吸着におよぼす比表面積および結晶構造特性の影響, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **28**, 17–24 (2021).
- [A4] Takehiro Kaneko, Takeshi Toyama, Yoshiyuki Kojima, Nobuyuki Nishimiya, Temperature dependence of hydrogen adsorption on Pd-modified carbon blacks and their enthalpy-entropy changes, *J. Carbon Res.*, **8**, 16-1–16-14 (2022).

参考文献(B)

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁, “令和 2 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2021)”, (2021) p. 148.
- [2] Y. Luo, Q. Wang, J. Li, F. Xu, L. Sun, Y. Zou, H. Chu, B. Li, K. Zhang, Enhanced hydrogen storage/sensing of metal hydrides by nanomodification, *Mater. Today Nano*, **9**, 100071-1–100071-30 (2020).
- [3] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 15072–15086 (2019).
- [4] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Sci. Nat.*, **91**, 157–172 (2004).
- [5] M. Z. Mehrizi, J. Abdi, M. Rezakazemi, E. Salehi, A review on recent advances in hollow spheres for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 17583–17604 (2020).
- [6] S. Rather, Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 4653–4672 (2020).
- [7] H. Akasaka, T. Takahata, I. Toda, H. Ono, S. Ohshio, S. Himeno, T. Kokubu, H. Saitoh, Hydrogen storage ability of porous carbon material fabricated from coffee bean wastes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 580–585 (2011).
- [8] Y. Cheng, L. Wu, C. Fang, T. Li, J. Chen, M. Yang, Q. Zhang, Synthesis of porous carbon materials derived from laminaria japonica via simple carbonization and activation for supercapacitors, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, 3261–3271 (2020).
- [9] M. -J. Kim, S. W. Choi, H. Kim, S. Mun, K. B. Lee, Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K_2CO_3 as an activation agent and their application to CO_2 capture, *Chem. Eng. J.*, **397**, 125404-1–125404-11 (2020).
- [10] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1148–1156 (2014).
- [11] IPCC 第 6 次評価報告書第 3 作業部会報告書 政策決定者向け要約 暫定訳 (2021. 4. 4 閲覧).
- [12] 国土交通省気象庁, “世界気象機関 温室効果ガス年報 (第 17 号 気象庁

- 訳)”, (2021) p. 3.
- [13] 石本祐樹, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 188.
- [14] 西宮伸幸, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 29.
- [15] 西宮伸幸, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 30.
- [16] 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議, “水素基本戦略”, (2017) p. 1.
- [17] K. Shashikala, 15 Hydrogen Storage Materials, “Functional Materials”, Elsevier, (2012) p. 607.
- [18] 光島重徳, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 10.
- [19] A. Elgowainy, M. Mintz, U. Lee, T. Stephens, P. Sun, K. Reddi, Y. Zhou, G. Zang, M. Ruth, P. Jadun, E. Connelly, R. Boardman, “Assessment of Potential Future Demands for Hydrogen in the United States”, (2020) p.11.
- [20] 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議, “水素基本戦略”, (2017) p. 20.
- [21] 西宮伸幸, “水素の事典”, 朝倉書店, (2014) p. 356.
- [22] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, D. Papadimas, R. Kumar, System Level Analysis of Hydrogen Storage Options, “2011 DOE Hydrogen Program Review”, (2011) p. 6.
- [23] 高橋剛, 新型ミライの FC 開発, “第 14 回日中省エネルギー・環境総合フォーラム 自動車の電動化・スマート化分科会講演資料”, (2020) p. 20.
- [24] トヨタ自動車 (株) HP,
https://toyota.jp/pages/contents/request/webcatalog/mirai/mirai_main_202012.pdf (2022.4.9 閲覧).
- [25] (公社) 自動車技術会 HP,
<https://www.jsae.or.jp/autotech/1-97.php> (2022.4.9 閲覧).
- [26] B. -J. Kim, Y. -S. Lee, S. -J. Park, A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4112–4115 (2008).
- [27] H. Wu, D. Wexler, A. R. Ranjbartoreh, H. Liu, G. Wang, Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6345–6349 (2010).
- [28] J. Y. Hwang, S. H. Lee, K. S. Sim, J. W. Kim, Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers, *Synth. Met.*, **126**, 81–85 (2002).
- [29] アメリカ合衆国エネルギー省, “Target Explanation Document: Onboard

- Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles”, (2017) p. 3.
- [30] A. M. Rashidi, A. Nouralishahi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Karimi, K. Kashefi, Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 9489–9495 (2010).
- [31] ゼネラルモーターズ・ジャパン (株) HP,
<https://www.gmjapan.co.jp/info/fuelcell/index.html> (2022.4.9 閲覧).
- [32] Green Car Congress HP,
<https://www.greencarcongress.com/2015/07/20150716-cch2.html> (2022.4.10 閲覧).
- [33] J. Xiao, R. Peng, D. Cossement, P. Bénard, R. Chahine, Heat and mass transfer and fluid flow in cryo-adsorptive hydrogen storage system, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 10871–10879 (2013).
- [34] G. Hermosilla-Lara, G. Momen, P. H. Marty, B. Le Neindre, K. Hassouni, Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the thermal effects during the charging process, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1542–1553 (2007).
- [35] Y. Xiao, H. Dong, C. Long, M. Zheng, B. Lei, H. Zhang, Y. Liu, Melaleuca bark based porous carbons for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 11661–11667 (2014).
- [36] S. -Y. Lee, S. -J. Park, Influence of the pore size in multi-walled carbon nanotubes on the hydrogen storage behaviors, *J. Solid State Chem.*, **194**, 307–312 (2012).
- [37] O. Czakkel, B. Nagy, G. Dobos, P. Fouquet, E. Bahn, K. László, Static and dynamic studies of hydrogen adsorption on nanoporous carbon gels, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 18169–18178 (2019).
- [38] Z. Geng, D. Wang, C. Zhang, X. Zhou, H. Xin, X. Liu, M. Cai, Spillover enhanced hydrogen uptake of Pt/Pd doped corn-cob-derived activated carbon with ultra-high surface area at high pressure, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 13643–13649 (2014).
- [39] F. D. Minuto, A. Policicchio, A. Aloise, R. G. Agostino, Liquid-like hydrogen in the micropores of commercial activated carbons, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 14562–14572 (2015).
- [40] Z. Yaakob, D. J. Khadem, S. Shahgaldi, W. R. W. Daud, S. M. Tasirin, The role of

- Al and Mg in the hydrogen storage of electrospun ZnO nanofibers, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 8388–8394 (2012).
- [41] 光島重徳, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 20.
- [42] 西宮伸幸, “水素の事典”, 朝倉書店, (2014) p. 358.
- [43] 大角泰章, “新版 水素吸蔵合金 –その物性と応用–”, アグネ技術センター, (2008) p. 142.
- [44] 大角泰章, “新版 水素吸蔵合金 –その物性と応用–”, アグネ技術センター, (2008) p. 141.
- [45] 角掛繁, “水素の事典”, 朝倉書店, (2014) p. 384.
- [46] 前田哲彦, 水素吸蔵合金を用いた定置用水素貯蔵, 水素エネルギーシステム, **36**, 35–41 (2011).
- [47] 小島由継, “水素の事典”, 朝倉書店, (2014) p. 406.
- [48] A. Ahmed, D. J. Siegel, Predicting hydrogen storage in MOFs via machine learning, *Patterns*, **2**, 100291-1–100291-16 (2021).
- [49] Y. Wang, Z. Lan, X. Huang, H. Liu, J. Guo, Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 28863–28873 (2019).
- [50] 西宮伸幸, 水素貯蔵関連材料の技術動向, 問題点と今後の展望, *Material Stage*, **21**, 44–51 (2021).
- [51] Q. Zheng, X. Wang, S. Gao, Adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets and activated carbon, *Cryogenics*, **61**, 143–148 (2014).
- [52] C. -C. Huang, H. -M. Chen, C. -H. Chen, Hydrogen adsorption on modified activated carbon, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2777–2780 (2010).
- [53] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, M. T. Izquierdo, C. Chevalier-César, M. Latroche, A. Celzard, Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 5072–5080 (2012).
- [54] N. Kostoglou, V. Tzitzios, A. G. Kontos, K. Giannakopoulos, C. Tampaxis, A. Papavasiliou, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, Y. Li, K. Liao, K. Polychronopoulou, C. Mitterer, C. Rebholz, Synthesis of nanoporous graphene oxide adsorbents by freeze-drying or microwave radiation: Characterization and hydrogen storage properties, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 6844–6852 (2015).

- [55] W. Pan, X. Zhang, S. Li, D. Wu, Z. Mao, Measuring hydrogen storage capacity of carbon nanotubes by high-pressure microbalance, *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 719–722 (2005).
- [56] M. Marella, M. Tomaselli, Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage, *Carbon*, **44**, 1404–1413 (2006).
- [57] J. -E. Im, S. -L. Oh, K. -H. Choi, K. -K. Wang, S. Jung, W. Cho, M. Oh, Y. -R. Kim, Hydrogen uptake efficiency of mesoporous carbon nanofiber and its structural factors to determine the uptake efficiency, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, S99–S103 (2010).
- [58] S. -H. Hwang, W. M. Choi, S. K. Lim, Hydrogen storage characteristics of carbon fibers derived from rice straw and paper mulberry, *Mater. Lett.*, **167**, 18–21 (2016).
- [59] E. W. Knight, A. K. Gillespie, M. J. Prosniewski, D. Stalla, E. Dohnke, T. A. Rash, P. Pfeifer, C. Wexler, Determination of the enthalpy of adsorption of hydrogen in activated carbon at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 15541–15552 (2020).
- [60] Y. Zhou, L. Zhou, Experimental study on high-pressure adsorption of hydrogen on activated carbon, *Sci. China Ser. B Chem.*, **39**, 598–607 (1996).
- [61] M. F. González-Navarro, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján, Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **107**, 82–86 (2014).
- [62] M. C. Tellez-Juárez, V. Fierro, W. Zhao, N. Fernández-Huerta, M. T. Izquierdo, E. Reguera, A. Celzard, Hydrogen storage in activated carbons produced from coals of different ranks: Effect of oxygen content, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 4996–5002 (2014).
- [63] 曾根田靖, 炭素材料の水素貯蔵への応用, 水素エネルギーシステム, **24**, 26–30 (1999).
- [64] H. Freimuth, H. Wiechert, H. J. Lauter, The commensurate-incommensurate transition of hydrogen monolayers physisorbed on graphite, *Surf. Sci.*, **189/190**, 548–556 (1987).
- [65] 西宮伸幸, “水素の事典”, 朝倉書店, (2014) p. 72.

- [66] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures, *Appl. Phys. A*, **78**, 941–946 (2004).
- [67] D. P. Broom, C. J. Webb, G. S. Fanourgakis, G. E. Froudakis, P. N. Trikalitis, M. Hirscher, Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 7768–7779 (2019).
- [68] M. Murialdo, N. J. Weadock, Y. Liu, C. C. Ahn, S. E. Baker, K. Landskron, B. Fultz, High-pressure hydrogen adsorption on a porous electron-rich covalent organonitridic framework, *ACS Omega*, **4**, 444–448 (2019).
- [69] 西原洋知, 糸井弘行, 伊藤仁, S. Ittisanronnachai, K. Taeri, K. Nueangnoraj, 岩村振一郎, 京谷隆, 鋳型で作るカーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究への応用, *炭素*, **248**, 89–95 (2011).
- [70] M. Baca, K. Cendrowski, P. Banach, B. Michalkiewicz, E. Mijowska, R. J. Kalenczuk, B. Zielinska, Effect of Pd loading on hydrogen storage properties of disordered mesoporous hollow carbon spheres, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30461–30469 (2017).
- [71] 西宮伸幸, “水素エネルギーの事典”, 朝倉書店, (2019) p. 122.
- [72] 須田善行, 田上英人, 滝川浩史, 炭素ナノ材料の新展開, *J. Plasma Fusion Res.*, **88**, 629–638 (2012).
- [73] 持田勲, 前田恵子, 竹下健次郎, 有機化合物の炭素化反応, *有機合成化学協会誌*, **38**, 433–446 (1980).
- [74] 竹内健司, 藤重雅嗣, 野口徹, ナノカーボン材料とその応用, *日本ゴム協会誌*, **83**, 347–353 (2010).
- [75] 稲垣道夫, 1 炭素材料の構造・組織とその制御, *電気化学および工業物理化学*, **59**, 86–92 (1991).
- [76] 野坂俊紀, 末金皇, 中山喜萬, ナノカーボン材料の合成, *大阪府立産業技術総合研究所報告*, **18**, 33–38 (2004).
- [77] 内川哲茂, PAN 系炭素繊維の現状と将来, “第 34 回複合材料セミナー資料”, (2021) p. 5.
- [78] 麻生宏実, 間鍋徹, PAN 系炭素繊維, *炭素*, **227**, 115–121 (2007).
- [79] 荒井康夫, 安江任, “ファインセラミックスの構造と物性”, 技報堂出版, (2008) p. 147.

- [80] H. Kim, D. Lee, J. Moon, Co-electrospun Pd-coated porous carbon nanofibers for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3566–3573 (2011).
- [81] 中野恵之, 東山幸央, エレクトロスピング法によるナノファイバー製造技術と用途, *Sen'i Gakkaishi (繊維と工業)*, **66**, P-404–P-412 (2010).
- [82] 植松育夫, エレクトロスピング法によるナノファイバー膜の高速形成技術, *東芝レビュー*, **72**, 74–75 (2017).
- [83] 土屋範晃, 荻野俊郎, アルコール CVD におけるカーボンナノチューブの形状制御, *表面科学*, **26**, 518–523 (2005).
- [84] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229–234 (2002).
- [85] 新井啓哲, カーボンブラックの製法と特性, *炭素*, **223**, 232–243 (2006).
- [86] 前野聖二, 導電性カーボンブラック「ケッチェンブラック EC」の構造と特徴, *炭素*, **222**, 140–146 (2006).
- [87] K. Li, S. Tao, J. Li, X. Wang, Controllable Fe introduction into ordered mesoporous carbon with interconnected small pores for investigating Fe doping effect on hydrogen adsorption, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4733–4740 (2017).
- [88] 大角泰章, “新版 水素吸蔵合金 –その物性と応用–”, アグネ技術センター, (2014) p. 42.
- [89] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 2-1–2-392 (1982).
- [90] 安部郁夫, 活性炭の製造方法, *炭素*, **225**, 373–381 (2006).
- [91] 内川哲茂, PAN 系炭素繊維の現状と将来, “第 34 回複合材料セミナー資料”, (2021) p. 4.
- [92] H. M. Ismail, Characterization of the decomposition products of zirconium acetylacetonate: nitrogen adsorption and spectrothermal investigation, *Powder Tech.*, **85**, 253–259 (1995).
- [93] Merck KGaA HP, <https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja> (2022.8.24 閲覧).
- [94] M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-

- Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, **34**, 505–509 (1996).
- [95] M. Jing, C. -G. Wang, Q. Wang, Y. -J. Bai, B. Zhu, Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600°C, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1737–1742 (2007).
- [96] M. M. Coleman, G. T. Sivy, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-I, *Carbon*, **19**, 123–126 (1981).
- [97] T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, S. Tsuge, Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis - gas chromatography, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance, and fourier transform infrared spectroscopy, *Macromolecules*, **23**, 2460–2465 (1990).
- [98] J. Mittal, O. P. Bahl, R. B. Mathur, N. K. Sandle, IR studies of PAN fibers thermally stabilized at elevated temperatures, *Carbon*, **32**, 1133–1136 (1994).
- [99] H. Katepalli, M. Bikshapathi, C. S. Sharma, N. Verma, A. Sharma, Synthesis of hierarchical fabrics by electrospinning of PAN nanofibers on activated carbon microfibers for environmental remediation applications, *Chem. Eng. J.*, **171**, 1194–1200 (2011).
- [100] S. A. El-Khodary, G. M. El-Enany, M. El-Okr, M. Ibrahim, Preparation and characterization of microwave reduced graphite oxide for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **150**, 269–278 (2014).
- [101] 荒井康夫, 安江任, “ファイブセラミックスの構造と物性”, 技報堂出版, (2008) p. 148.
- [102] J. R. Rodriguez, R. M. Félix, E. A. Reynoso, Y. Gochi-Ponce, Y. V. Gómez, S. F. Moyado, G. Alonso-Núñez, Synthesis of Pt and Pt-Fe nanoparticles supported on MWCNTs used as electrocatalysts in the methanol oxidation reaction, *J. Energy Chem.*, **23**, 483–490 (2014).
- [103] J. Du, X. Zhang, Role of polymer-salt-solvent interactions in the electrospinning of polyacrylonitrile/iron acetylacetonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2935–2941 (2008).
- [104] 齋藤文良, メカノケミカル法の可能性 ～ナノ粒子設計と資源の高付加価値化～, 粉砕, **51**, 24–29 (2008).

- [105] 荒井康夫, 安江任, 機械的処理による水和物のメカノケミカル脱水と物性変化, *材料*, **22**, 649–653 (1973).
- [106] JFE ミネラル (株) HP,
https://www.jfe-mineral.co.jp/business/advanced_material/nickel_ultra_fine_powder.html (2022.3.23 閲覧).
- [107] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer, J. Kong, Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces, *Nano Res.*, **2**, 509–516 (2009).
- [108] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. -H. Ahn, P. Kim, J. -Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, **457**, 706–710 (2009).
- [109] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, R. Saito, Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon*, **40**, 2043–2061 (2002).
- [110] J. C. Fuggle, N. Mårtensson, Core-level binding energies in metals, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **21**, 275–281 (1980).
- [111] C. Liu, Y. Chen, C. -Z. Wu, S. -T. Xu, H. -M. Cheng, Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited, *Carbon*, **48**, 452–455 (2010).
- [112] Q. Zheng, X. Ji, S. Gao, X. Wang, Analysis of adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 10896–10902 (2013).
- [113] L. Shen, H. Ding, Q. Cao, W. Jia, W. Wang, Q. Guo, Fabrication of Ketjen black-high density polyethylene superhydrophobic conductive surfaces, *Carbon*, **50**, 4284–4290 (2012).
- [114] Y. Yang, S. Wang, L. Zhang, Y. Deng, H. Xu, X. Qin, G. Chen, CoS-interposed and Ketjen black-embedded carbon nanofiber framework as a separator modulation for high performance Li-S batteries, *Chem. Eng. J.*, **369**, 77–86 (2019).
- [115] 久英之, 導電性カーボンブラックの現状, *日本印刷学会誌*, **44**, 133–143 (2007).
- [116] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),

- Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051–1069 (2015).
- [117] S. Román, J. F. González, C. M. González-García, F. Zamora, Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones, *Fuel Process. Tech.*, **89**, 715–720 (2008).
- [118] J. -H. Lee, Y. -J. Heo, S. -J. Park, Effect of silica removal and steam activation on extra-porous activated carbons from rice husks for methane storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 22377–22384 (2018).
- [119] 山辺潔, 高橋浩, 活性炭の表面酸素, 炭素, **102**, 106–115 (1980).
- [120] A. R. Hidayu, N. F. Mohamad, S. Matali, A. S. A. K. Sharifah, Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques, *Procedia Eng.*, **68**, 379–384 (2013).
- [121] C. Saka, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 21–24 (2012).
- [122] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **36**, 71–80 (1996).
- [123] S. Joshi, B. P. Pokharel, Preparation and characterization of activated carbon from Lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with potassium hydroxide, *J. Inst. Eng.*, **9**, 79–88 (2014).
- [124] 荒井康夫, “粉体の材料化学”, 培風館, (1987) p. 191–192.
- [125] Y. Gogotsi, C. Portet, S. Osswald, J. M. Simmons, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 6314–6319 (2009).
- [126] N. P. Stadie, J. J. Purewal, C. C. Ahn, B. Fultz, Measurements of hydrogen spillover in platinum doped superactivated carbon, *Langmuir*, **26**, 15481–15485 (2010).
- [127] H. Oh, T. Gennett, P. Atanassov, M. Kurttepli, S. Bals, K. E. Hurst, M. Hirscher, Hydrogen adsorption properties of platinum decorated hierarchically structured templated carbons, *Microporous Mesoporous Mater.*, **177**, 66–74 (2013).
- [128] A. Klechikov, J. Sun, G. Hu, M. Zheng, T. Wågberg, A. V. Talyzin, Graphene

- decorated with metal nanoparticles: Hydrogen sorption and related artefacts, *Microporous Mesoporous Mater.*, **250**, 27–34 (2017).
- [129] C. I. Contescu, K. Benthem, S. Li, C. S. Bonifacio, S. J. Pennycook, P. Jena, N. C. Gallego, Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage, *Carbon*, **49**, 4050–4058 (2011).
- [130] L. -P. Ma, Z. -S. Wu, J. Li, E. -D. Wu, W. -C. Ren, H. -M. Cheng, Hydrogen adsorption behavior of graphene above critical temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2329–2332 (2009).
- [131] H. H. V. Mal, K. H. J. Buschow, A. R. Miedema, Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds: experimental observations and their explanation, *J. Less-Common Met.*, **35**, 65–76 (1974).
- [132] C. Lundin, Hydrogen storage properties and characteristics of rare earth compounds, *J. Phys., Colloq.*, **40**, C5-286–C5-291 (1979).
- [133] 佐々木靖男, 平田俊也, 水素貯蔵用材料, *材料*, **32**, 1069–1082 (1980).

謝 辞

本論文を作成するにあたり，ご指導ならびにご助言を賜りました日本大学理工学部 遠山 岳史 教授に深く感謝いたします。また，炭素材料および金属修飾炭素材料による水素貯蔵に関する本研究テーマを与えていただいた西宮 伸幸元日本大学理工学部 教授に心から感謝の意を表します。さらに，本研究の実施から終始ご指導，ご鞭撻を賜りました日本大学理工学部 梅垣 哲士 教授ならびに小嶋 芳行 教授に厚く御礼申し上げます。

なお，本研究の透過型電子顕微鏡観察の一部は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（東京大学微細構造解析プラットフォーム）の支援を受けて実施されました，ここに感謝の意を表します。（JPMXP09-A-16-UT-0179，JPMXP09-A-21-UT-0191）