

# 炭素材料の水素貯蔵への応用

曾根田 靖

資源環境技術総合研究所エネルギー資源部石炭物性研究室  
305-8569 つくば市小野川 16-3

## Application of Carbon Materials for Hydrogen Storage

Yasushi SONEDA

National Institute for Resources and Environment  
16-3 Onogawa, Tsukuba-shi 305-8569

The application of carbon materials for the hydrogen storage system has attracted attention because of its distinctive future such as lightweight, abundant resources, non-toxicity and so on. In this report, the relation between the mechanism of hydrogen storage and the structure of various carbon materials are summarized.

**Key words:** hydrogen storage, carbon materials

### 1. はじめに

水素貯蔵・輸送技術の中で主要な役割を果たすと考えられる水素吸蔵合金も、合金であるが故の重さ(単位重量あたりの水素吸蔵量が少ない)、希少金属を含む場合の資源確保あるいはコストといった、克服すべき課題を抱えている。

炭素材料は活性炭、カーボンブラック、炭素繊維、電極、鉛筆の芯などとして既に多量に利用されており、また、ジェット機のディスクブレイキや人工心臓弁などの先端技術材料としても使われている。1990年代になってからC<sub>60</sub>(フラーレン)やカーボンナノチューブなどの新しい炭素の構造も発見され、種々の応用が検討されている。炭素材料は単一の元素から構成されるにも関わらず、結合と形態の多様性があり、金属材料には見られない特徴も併せ持つ(化学的安定性、高強度、高弾性率、生体親和性等)ことから大変バラエティーに富んだ材料といえる。特に、軽量で資源量が豊富であることから、炭素材料の水素吸蔵への応用は多大な関心を集めている。本稿では、様々な炭素材料の水素吸蔵への応用を、それらの構造とメカニズムを対比して解説する。

### 2. 炭素材料のバラエティー

炭素原子 (Carbon, 元素記号 C、原子番号 6、原子量 12) は周期律表の第IV族に属し、2s および 2p 軌道の4個の電子によって sp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>、sp の3種類の混成軌道を取りうるために、それを反映した異なる結合を作る。最も良く知られている炭素の結晶構造は、黒鉛 (Graphite: sp<sup>2</sup> 結合)とダイヤモンド (Diamond: sp<sup>3</sup> 結合)である。近年、フラーレン類 (Fullerenes)、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes) など新しい構造も相次いで発見されたが、黒鉛類似の六角網面が曲面になるために sp<sup>2</sup> 結合とは幾分電子状態が異なると考えられる。また、以前から第3の同素体として探索の続けられてきたカルビン (Carbyne: sp 結合)も、巨視的な量は合成できていないものの、その存在についてはほぼ認知されたとと言える。実用材料の観点からは、通常、炭素同素体の内の黒鉛結晶あるいは黒鉛を基本とした構造を持ち、構成元素がほぼ炭素原子のみから成る材料を炭素(あるいは黒鉛)材料と呼んでいる。

この様に、単一の元素であっても異なる結合様式によって種々の結晶構造をとることができること、それぞれの

構造の結晶性や材料中での結晶の並び方(配向様式)を制御することができること、繊維、粉末、フィルム、ブロックなど様々な形態をとりうる賦形性があることなどから、多様な特性を持った材料を創り出すことが出来る点が炭素の特徴といえる。構造(組織)、形態の多様性の観点からは、 $sp^2$ 結合炭素が最もバラエティーに富むものであり、水素吸蔵への応用ももつぱら  $sp^2$ 結合炭素に於いて検討されているので、その構造の模式図を図1にまとめておく。

さらに、黒鉛(およびダイヤモンド)の炭素原子を他の元素で置き換えるドーピングや、黒鉛やフラーレンの格子間位置に異種原子を挿入するインターカレーション反応は様々な機能性の拡張をもたらす。後に紹介する黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compounds)での水素吸蔵は、層状の黒鉛結晶の層間にアルカリ金属をインターカレーションすることによって構築したナノスペースが水素吸蔵能を発現する。フラーレン  $C_{60}$  や、カーボンナノチューブなどの新規な構

造においても水素貯蔵技術への応用が検討されている。

### 3. グラファイトナノファイバー

1998年5月、米国 Northeastern Univ. の A. Chambers らは、グラファイトナノファイバー(以下 GNF)と呼ぶ繊維状炭素が室温で 1g 当たり 20リットルを越える多量の水素を吸蔵すると報告し注目を集めた[1]。彼らはニッケルと銅の複合金属触媒を用い、エチレンあるいは一酸化炭素と水素からなる混合ガスを 600°C で分解することにより、触媒金属を成長核として微細な繊維状の炭素質を合成した。その繊維状炭素質の透過電子顕微鏡(TEM)写真より、炭素網面が繊維軸に対して垂直に積層している物(platelet)、約 30 度の角度を持って傾斜して配向している物(herring-bone)、繊維軸に対して平行に配向している物(ribbon)が作り分けられると報告している[2]。GNF の模式図を図2に示す。これらの異なる組織を持つ GNF 約 0.5g を、ステンレス製のサンプルセルに入

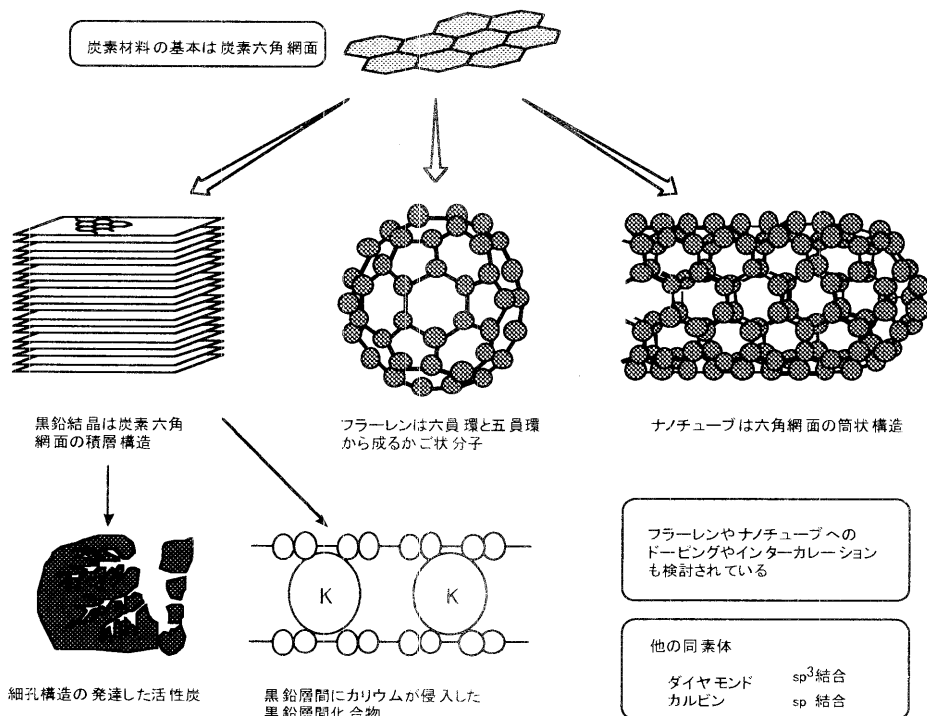


図1  $sp^2$ 結合を持つ炭素の構造

れ、約110気圧の高圧水素に曝した後、長時間圧力変化を測定した。その結果、試料ごとにばらつきがあるが、herring-born 構造のGNFでは、24時間後にサンプルセル内の圧力が約40気圧まで減少することを見出した。試料室の容積、試料重量と水素圧力の減少量から、試料1g当たり23.3リットルの水素が吸蔵されたと報告したのである。この吸蔵量は約68wt%に相当し、米国エネルギー省のHydrogen Programでの目標値(6.5wt%)をはるかに越え、単位体積当たりの吸蔵量でも既存の水素吸蔵合金を大きく上回ると考えられる。

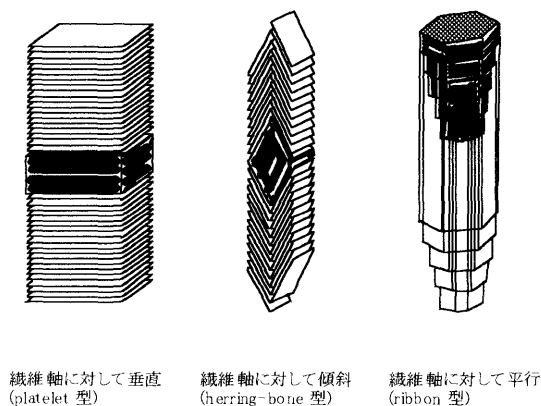


図2 GNFにおける炭素網面の配向様式の模式図  
平板状の部分が炭素網面を表す。塗りつぶし部分は成長核となる触媒粒子

この驚異的な水素吸蔵量について、彼らはGNF中に見られる黒鉛の積層構造の層間をガス吸着に適したナノポア(微小な孔隙)と仮定して説明を試みている。ナノポアに吸着したガス分子はナノポアの壁と強い相互作用を持つことは近年の吸着理論により指摘されている。ナノポア内で吸着分子と壁、吸着分子同士が強い相互作用を持つ結果、相転移が生じ、引き続いて黒鉛層間内で水素分子が毛管凝縮を起こし、同時に層間隔が広がることによって多分子層吸着も起きるとしている。しかしこれらの説明は全て推測であり、実験的に説明し得る裏付けがない。また、黒鉛層間は炭素原子の排除体積に相当するので、ナノポア類似の空隙と考えることは適当でない。層間に異種原子が侵入する反応はインターカレーション反応として数多く知られているが、この場合黒鉛層の $\pi$ 電子と侵入種の間での電荷移動が認められる。従って分子状の水素が黒鉛層に侵入したとする説明は困難があるように思われる。論文中に記述された水素吸蔵合金および

通常の黒鉛結晶に対して行ったとされる参照実験結果が正常な値を示していないため、実験手法に何らかの問題があるのではないかと指摘もされている。

C.C.Ahnらは、エチレンを原料としてherring-born構造の試料を合成して追試を行い、室温100気圧では0.08wt%、最良の結果でも室温160気圧で0.24wt%の吸蔵しか見られなかったと報告した[3]。一方、Y.Y.Funらは炭素源としてベンゼン、触媒として鉄カルボニルを熱分解して得られる鉄微粒子を用いてribbon構造のナノファイバーを合成し水素吸蔵評価を行った[4]。その結果、室温110気圧において最高で12.8wt%の吸蔵を報告している。

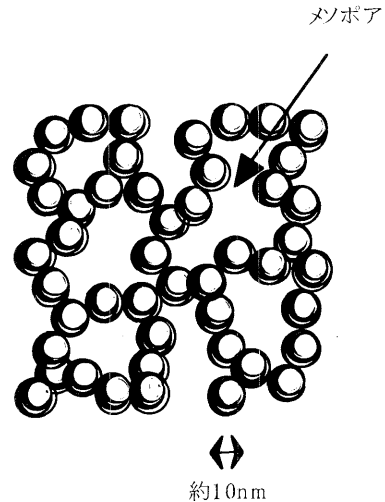
#### 4. カーボンナノチューブ

1997年にNature誌に報告されたカーボンナノチューブによる水素吸蔵も注目を集めた[5]。試料のカーボンナノチューブはコバルトを含む炭素電極を用いたアーク放電により合成されたもので、実際には極微量のナノチューブを含むスート状の混合物である。含まれているカーボンナノチューブは炭素の六角網面一枚が筒状になった単層ナノチューブ(SWNT)であり、その末端はフラーレン分子を半分にした形状に閉じている。この”キャップ”の部分は軽微に酸化することによって取り去られ、ストローようになったSWNTを得ることができる。このSWNTは1.2nmほどの直径で、チューブの中で水素吸着現象が起きると考え、273Kと133Kで300torrの水素圧で水素を吸収させ、90Kから室温までの水素の昇温脱離スペクトル(TPD)が測定された。水素のTPDパターンには133K付近の著しい極大と、288K付近にわずかな脱離ピークが観察された。低温での脱離は活性炭にも見られるもので、試料中のスート成分に由来する。288K付近での脱離は試料を真空中で高温処理した場合に見られ、この過程で $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ の脱離が観察されたことから、試料中に含まれていたSWNTのキャップ部分が酸化除去され、筒状構造の内部に水素が吸着されたものと結論された。試料中に含まれるSWNTの量を電子顕微鏡観察から0.2wt%と推察し、高温での放出水素量との比から水素吸蔵量は5-10wt%と見積もられた。

この報告での問題点は試料中のSWNTの量を電子顕微鏡観察から求めているために、正確な吸蔵量が示されていない可能性が考えられる点にある。しかしながら、

その放出温度が室温付近であること、吸着力が物理吸着程度であることについては厳密であると考えられるので興味深い結果と言える。

一方、前節でGNFについての追試を行ったAhnらと同じグループのY. Yeらは、高純度のSWNTを用いて吸着等温線の測定を行った[6]。その結果、80K では 120気圧において約 8wt%の吸着量に達したが、室温では吸着を認めていない。低温での多量の吸着はSWNTが集まった束(bundle)の凝集が、高圧水素下に置くことにより解離して高比表面積になった結果の物理吸着であると考えている。前述のDillonらは低温で吸着させた水素のTPD実験であるので、吸着自体を室温で行う等温線測定とは直接的な比較が出来ないと思われるので、評価手法のクロスチェック、あるいは他の評価手法の導入が待たれる。



(個々の球が炭素質から成り、  
連結の隙間がメソポアに相当する)

### 5. 活性炭とカーボンアエロジェル

活性炭とカーボンアエロジェルは、賦活処理によって発達させた微細孔による水素吸着が試みられている。通常の活性炭は有機物を不活性雰囲気中で焼成して得られる炭素質を、水蒸気や二酸化炭素と反応させることにより(賦活)その細孔構造を発達させる。通常の活性炭は1000-1500m<sup>2</sup>/g程度の比表面積をもつが、水酸化アルカリなどを用いる特殊な賦活方法によって2000-3000m<sup>2</sup>/gの高比表面積を持つ活性炭も製造されている。

カーボンアエロジェルはレゾルシノールーフォルムアルデヒド樹脂を焼成して得られる10nm程度の均一な粒状の炭素質が連なったメソポーラスな炭素質材料である(図3)。この材料も賦活処理を行うことで微細孔を発達させる事ができるが、元来メソポーラスな材料であるので嵩比重がきわめて小さいことが大きな欠点となる。これらの材料では液体窒素温度などの低温でしか水素吸着はみられないが、約50気圧で5wt%に達する結果も報告されている[7,8]。この場合の水素吸着は微細孔による物理吸着であるので、材料中の微細孔の割合を高める事が重要となる。

### 6. フラーレン

フラーレン C<sub>60</sub> の場合は水素の吸着ではなく、フラー

図3 カーボンアエロジェルの模式図

レン分子自身の水素化を行うことによる水素貯蔵が試みられている[9]。C<sub>60</sub>は12個の5員環と20個の6員環からなる直径1nmのかご状の炭素分子で、炭素原子がサッカーボールに見られる幾何学模様の頂点に位置している(図1)。フラーレンはオートクレーブによる高温高圧下(6.9MPa, 400°C)で、触媒を用いることによって最大でC<sub>60</sub>H<sub>36</sub>の組成まで水素化することが報告された(4.8wt%)。この水素化フラーレンは水素化と脱水素化に時間がかかるために水素を迅速に出し入れすることはできないが、安定な固体として存在するのでタンカー輸送などには適しているのではないかと考えられている。

### 7. 黒鉛層間化合物

アルカリ金属-黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compounds: GICs)による水素吸着現象は、炭素質材料による水素吸着の中で最もよく調べられている。sp<sup>2</sup>結合の炭素が作る六角網面が積層した黒鉛結晶では、層面方向に広がったπ電子雲とゲスト分子との間で電荷移動を起こすことによって、元の層状構造を損なうことなく多くの金属やイオン、分子などが層間に侵入した黒鉛層間化合物が生成する。カリウムが層間に侵入したKC<sub>24</sub>の組成を持つK-GICの水素吸収量は77K、数100 torrで1.2wt%に達する(KC<sub>24</sub>H<sub>4</sub>に相当)[10]。低温

での水素吸着なので燃料電池などへの応用は難しいが、水素吸収の平衡圧が低いので液体水素タンクからのボイルオフの回収などに使えるかもしれない。また、この場合の水素吸収では水素同位体効果が顕著に現れ、黒鉛層間にD<sub>2</sub>やHTなどの重い同素体の方が濃縮される[11]。この性質は将来核融合炉などの利用が実現した際には、低濃度の水素同位体回収に有望である。一方、KC<sub>8</sub>は室温付近で水素を吸収して黒鉛層間でカリウム水素化合物を形成する(KC<sub>8</sub>H<sub>0.6</sub>) [12]。この場合の水素吸収はヒステリシスが大きい、さらなる検討には価値があると思われる。また、アルカリ土類金属-GICや他のGICでの水素吸蔵現象についてはほとんど調べられていない。

## 8. おわりに

炭素という1種類の元素から多様な材料が作られ、水素貯蔵(吸着)の機構も様々である。しかし、その多くは基礎的な検討にとどまっているように思われ、注目を浴びている報告例にも疑問が残されている。また、一般に炭素材料は嵩密度が低いので、車載時に重要な因子である単位体積当たりの吸蔵量を増やすのは大変である。ナノチューブやフラーレンでは安価に高純度な材料を作る技術を開発することも、実用材料とするためにはきわめて重要な課題である。いずれにしろ資源が豊富で軽量、毒性が少ないという特徴は大変有利であり、炭素材料による水素吸蔵が実現されれば水素利用技術の進展に大きく寄与すると思われる。活性炭や黒鉛層間化合物での水素貯蔵への応用はかなりの年月検討されてきているが、ナノチューブやナノファイバーでの検討はまだ始まったばかりであり、新規なメカニズムによる水素吸蔵が隠されているかもしれない。黒鉛層間化合物の場合も水素吸蔵が詳しく調べられているのはアルカリ金属系の場合だけであるので、その他多くの化合物について再調査することも必要であろう。一般の炭素材料にも表面官能基や

金属担持などの改質方法、ホウ素のドーピングなどの機能性拡張の手段が多く知られているので、新規構造の炭素に対する応用など今後の研究の進展を待ちたい。

## 参考文献

1. A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker and N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4253-4256 (1998)
2. N.M. Rodriguez, A. Chambers and R.T.K. Baker, *Langmuir*, **11**, 3862-3866 (1995)
3. C.C. Ahn, Y. Ye, B.V. Ratnakumar, C. Witham, R.C. Bowman, Jr. and B. Fultz, *App. Phys. Lett.*, **73**, 3378-3380 (1998)
4. Y.-Y. Fun, B. Liao, M. Liu, Y.-L. Wei, M.-Q. Lu and H.-M. Cheng, *Carbon*, **37**, 1649-1652 (1999)
5. C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, *Nature*, **386**, 377-379 (1997)
6. Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, *App. Phys. Lett.*, **74**, 2307-2309 (1999)
7. K.A.G. Amankwah, J.S. Noh and J.A. Schwarz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 437-447 (1989)
8. R.W. Pekala, P.R. Coronado and D.F. Calef, "US. DOE Hydrogen Program Review", p.227-236 (1994)
9. M.I. Attalla, A.M. Vassallo, B.N. Tattam and J.V. Hanna, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6329-6331 (1993)
10. K. Watanabe, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Nature Phys. Sci.*, **233**, 160-161 (1971)
11. T. Terai and Y. Takahashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **18**, 643-644 (1981)
12. D. Saehr and A. Hérol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3130-3136 (1965)