

# 水素を収着する炭素系複合材料のボールミリング合成

西宮 伸幸・ファリド ムラナ

豊橋技術科学大学 物質工学系

441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

## Synthesis of Hydrogen Sorbing Carbonaceous Composites by Mechanical Milling

Nobuyuki NISHIMIYA and Farid Mulana

Toyohashi University of Technology

1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

Mechanical milling of graphite, carbon black, zirconium metal and  $ZrMn_2$  alloy was performed under hydrogen to synthesize hydrogen sorbing composites. Hydrogen capacity of milled graphite depended on milling time, but variation of the former with specific surface area was not monotonous. Among the studied carbonaceous composites, cooperative effect to enhance hydrogen capacity was only observed for zirconium-carbon black composite. This would be owing to some specific sites on carbon black that were effectively created and were not consumed during the milling process. Another effect of the composite formation was stabilization of zirconium and  $ZrMn_2$ .

**Key words:** hydrogen storage material, carbonaceous composite, mechanical milling, isothermal measurement, calorimetry

### 1. 結 言

室温、41 kPa という穏和な条件のもとで顕著な量の水素が単層カーボンナノチューブに収着される可能性があることを Dillon ら[1]が報告して以来、数多くの炭素系水素貯蔵材料が研究されてきたが、例えば Baughman らの総説[2]で総括されているように、高水素容量と称する報告が不正確であったり未確認であったりするため、米国エネルギー省の目標値である 6.5 wt.%はいまだに達成されていない。容量法による等温線測定に基づく筆者らの研究[3]によれば、室温、100 kPa における単層カーボンナノチューブの水素容量は 0.9 wt.%である。3.1 MPa という高圧のもとでは 6 wt.%以上の水素容量が得られることがあるが、水素の収着・脱着を繰り返すとすぐに容量が低下する[4]。

ボールミルを用いてグラファイトを水素雰囲気で

ミリングして得られるナノ構造化グラファイトは 7.4 wt.%の水素を含有しているという報告があり[5]、有望であるが、この試料から水素を脱着させた後に再水素化するとどうなるか、報告されていない。重水素を用いた中性子線回折の結果から C-D 共有結合の存在が確認されている[6]ことから推察すると、再度の水素化による水素収着量は限定的なものであろう。しかし、Salver-Disma らの研究に示されているとおり[7]、ボールミリングによってマイクロ細孔構造や乱層構造を意図的に作り出すこともできるため、これらのものが有用な水素貯蔵材料となる可能性は否定できない。

単層カーボンナノチューブへの水素収着を研究する中で、グラファイト構造の欠陥が少なく、表面に金属種が適量存在し、表面積の大きいものが有望であるという知見を得たので[3,4]、グラファイトと金属を出発原料としてこれらのものをボールミル混合し、大表面積で金属が分散した炭素系水素吸蔵材料

粉体の合成を試みることにした。目的は、可逆的な水素吸蔵・放出が可能な新規材料の開発である。ここでボールミルを用いるとグラファイト構造に欠陥が持ち込まれることになり、目標と矛盾するようになるが、水素中で生じる欠陥は水素容量に致命的な悪影響を与えないことがわかったため[4]、ミリングを水素中で実施して複合材料を合成する方針とした。

金属の共存によって水素分子の解離と原子状水素の収着の効果も期待できると考え、金属ジルコニウムおよびその合金  $ZrMn_2$ [8,9]を複合化に用いることとした。前者は水素放出温度が 600 K 程度、後者は 400 K 程度という、それぞれ異なる特性を有している。また、比較のため、グラファイトのほかにカーボンブラックも使用した。

## 2. 実験

複合体試料の合成は、成分元素単体および  $ZrMn_2$  塊をステンレス容器にとり、0.5 MPa の水素を導入した後、Fritsch P-6 ボールミルにより室温、300 rpm で 30 分間ミリングすることにより行った。複合体試料の組成はジルコニウムが全体の 30 wt.% になるように揃えた。比較のため、炭素材料、ジルコニウム単体等の同一条件でのミリングを行ったほか、炭素材料についてはミリング時間を変えた実験も行った。単体試料は全て市販のもので、グラファイトは Kishida の平均粒径 75  $\mu m$ 、純度 99% のもの、カーボンブラックは Sigma のファーネスブラック、ジルコニウムは Wako の純度 99.5% の塊状のものである。

試料の特性化は Rigaku RINT2000 による Cu K  $\alpha$  線を用いた X 線回折、Jasco NRS-2100 によるラマン分光、Hitachi S-4500 による SEM 観察、自作吸着測定装置による窒素吸着等により行い、水素容量は Rigaku Thermo Plus TG 8120 による熱重量測定および自作 Sieverts 装置による等温線測定により評価した。また、水素収着等温線測定と同時に、Tokyo Riko 双子型伝導熱量計により微分収着熱を測定した。試料の取り扱いには乾燥窒素を流通させたグローブボックス内で全て行い、X 線回折の際はニッケル窓を有する自作の気密ホルダーを使用した。

熱重量測定は試料交換をせずに 2 回ずつ実施した。水素雰囲気下でボールミル合成された直後の試料をまずアルゴン気流中で測定し(1st とよぶ)、アルゴン・10%水素気流に切り替えて室温まで放冷した後に昇温して、再度熱重量曲線を得た(2nd とよぶ)。水素収着等温線は 298 K で測定し、前処理としては、通常、873 K で 4 時間の油拡散ポンプ排気を行った。

## 3. 結果

水素中でミリングした後の容器をグローブボックスの中で開放する際、全ての場合において容器内が減圧になっていることが確かめられた。図 1 よりグラファイト試料をミリングすると(002)回折線が弱くなることがわかる。Orimo らは水素中のミリング 1 時間で回折線が低角度側へシフトすると報告しているが[5]、本研究では強度の低下とピーク形状の非対称化のみが観測された。30 分後の結果と 2 時間後の結果とはよく似ている。窒素吸着の BET プロットにより求めた試料の比表面積は、66  $m^2 g^{-1}$  (未処理)、100  $m^2 g^{-1}$  (30 分後)、190  $m^2 g^{-1}$  (2 時間後)と単調に増加し、吸着等温線の低相対圧における吸着量の急激な立ち上がりから、2 時間後の試料にはマイクロ細孔構造が発達していることが認められた。

未処理のグラファイトへの水素収着量は 298 K、100 kPa のもとで 0.04  $mmol g^{-1}$  であったが、30 分ミリング後の試料では 0.3  $mmol g^{-1}$  に達した。2 時間ミリング後の試料では 0.07  $mmol g^{-1}$  であり、比表面積の増加傾向そのままに水素容量が増大するわ

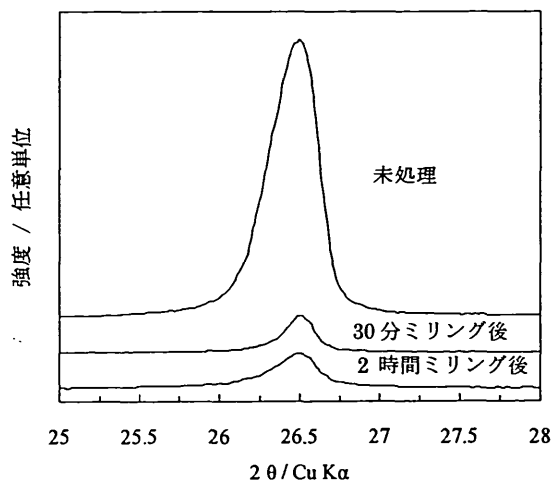


図1. グラファイト試料のボールミリング前後のX線回折図

けではないことがわかる。30分ミリング後の試料の水素容量が最大であったため、以後の複合体試料合成のミリング時間は全て30分に統一した。

ジルコニウムとカーボンブラックからなる複合体試料(以下 Zr-CB)の図2の熱重量曲線は、1stと2ndがほぼ一致している。水素圧0.5 MPaのもとでのミリングの間に試料に収着された水素と、TG測定装置中、水素分圧0.01 MPaのもとでの試料放冷中に収着された水素とが、同量で同様の化学状態にあることがわかる。ジルコニウムとグラファイトからなる複合体試料(以下 Zr-G)の熱重量曲線は、800 K近くまでは1stと2ndがほぼ一致しているが、さらに高温では2ndの重量減少のほうが目立つ。熱重量減少が水素脱離によるものと考え、Zr-GとZr-CBを比較すると、前者のほうが水素収着量が少ないことが予想される。前処理温度873 Kで再現性良く得られる等温線は図3に示すとおりであり、予想どおりZr-Gの水素容量のほうが低い。水素分圧10 kPaの時の水素収着量を図3から見積ると、Zr-Gでは0.2 mmol g<sup>-1</sup>、Zr-CBでは0.4 mmol g<sup>-1</sup>であり、これを重量%に直すとそれぞれ0.04 wt.%、0.08 wt.%となることから、絶対量は図2と5倍程度異なっている。ミリング後のグラファイトから水素を脱離させるとメタンやエタンが随伴して脱離するという報告があり[10]、熱重量変化の測定ではこれらの効果が強調されて出てくる恐れがあるため、以下では等温線測定の結果を主として用いる。

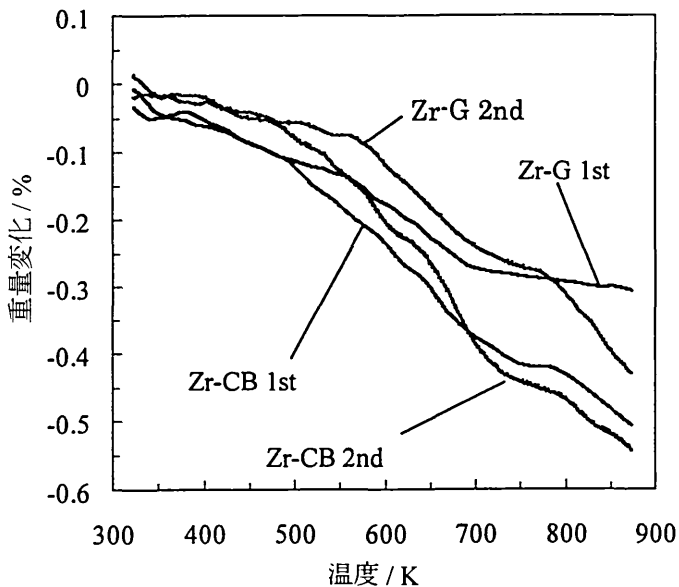


図2. 複合体試料の熱重量変化

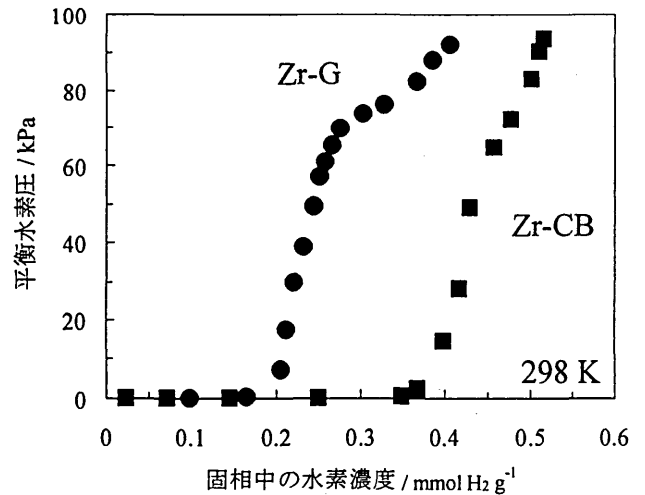


図3. 複合体試料の水素収着等温線

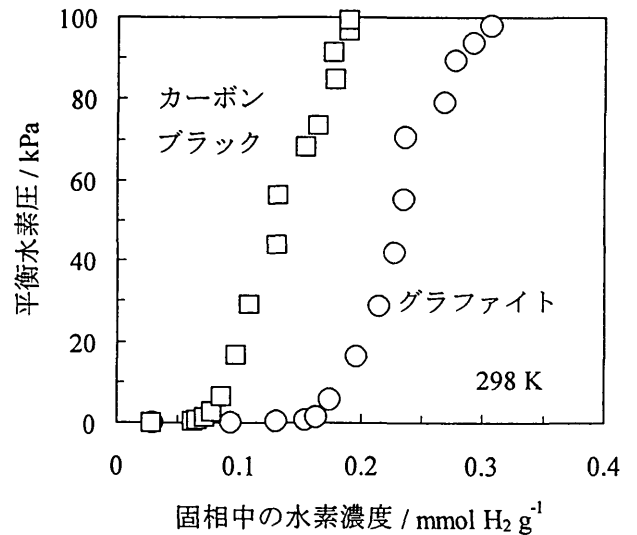


図4. 30分ミリング後のグラファイトおよびカーボンブラックの水素収着等温線

図3のZr-Gの等温線を図4のグラファイト単体の等温線と比べると、70 kPa付近までの低圧では固相中の水素濃度が同程度で、100 kPaに近づくにつれてZr-Gの水素濃度のほうが高くなっていることがわかる。一方、Zr-CBとカーボンブラック単体を比較すると、Zr-CBのほうが3倍ほどの水素容量を示している。単体ではグラファイトのほうがカーボンブラックよりも水素容量が大きかったのに、複合体試料では逆になっている。さらに図5のジルコニウム単体の等温線とも比較すると、70 kPaから100 kPaまでの間の形がZr-Gの等温線では類似してい

るのに対して、Zr-CB では類似していない。Zr-CB がジルコニウムとカーボンブラックの機械的混合物であり、水素吸着がジルコニウムとカーボンブラックの上へ独立に起ると仮定すると、図4と図5の該当する等温線から図6の□印で示される等温線が予測されるが、実測結果はそれよりも水素容量が多く、等温線の形状も異なっている。Zr-G の場合は、こうした線型結合の結果から予測される等温線よりも実測の水素吸着量は下回っていた。また、ZrMn<sub>2</sub>を複合体とした場合、炭素材料がグラファイトでもカーボンブラックでも、複合化による水素容量の増大は認められなかった。

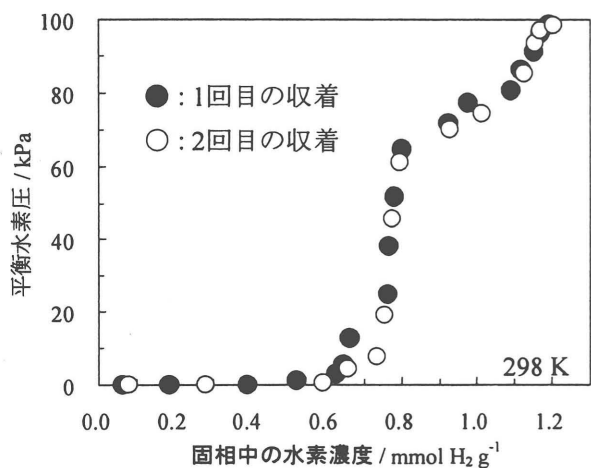


図5. 30分ミリング後のジルコニウム単体の水素吸着等温線 (前処理は673 K、4時間の真空排気)

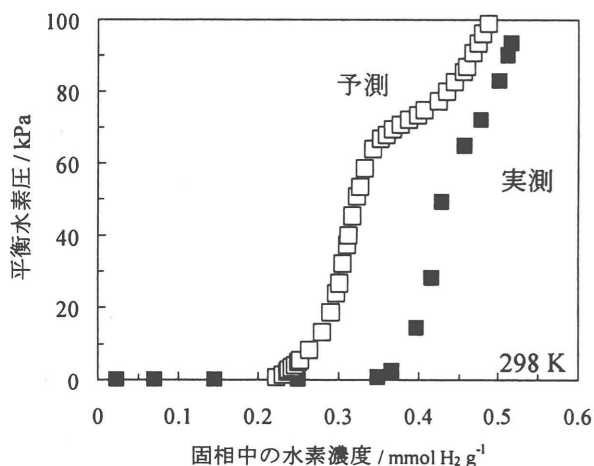
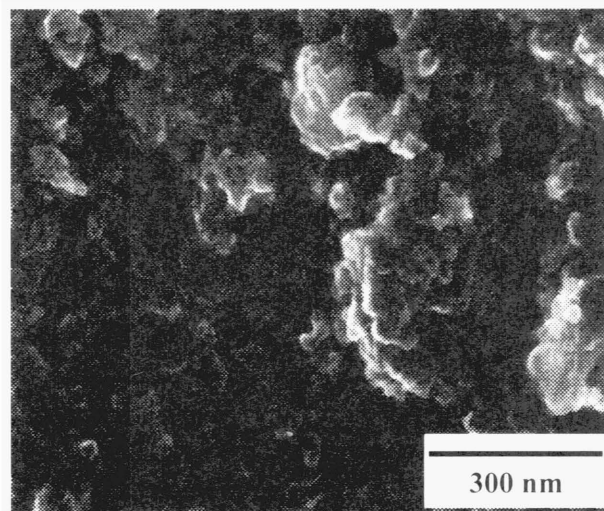


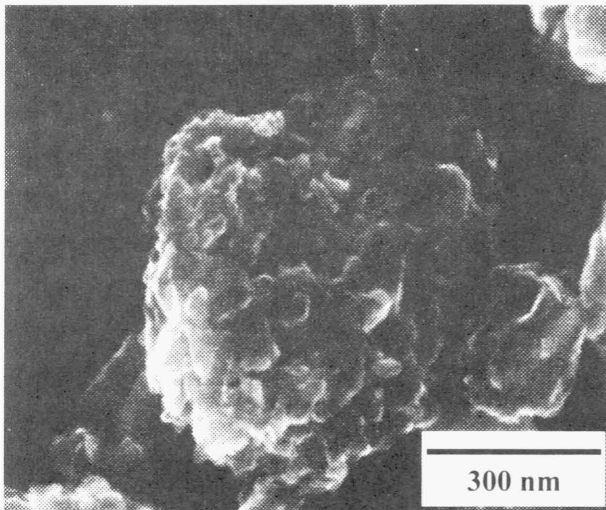
図6. 複合体試料 Zr-CB の水素吸着等温線の実測結果と線型結合による予測との比較

BETプロットにより求めたZr-GおよびZr-CBの比表面積はそれぞれ215 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、116 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。図3において10 kPaの水素圧で比較すると前者の水素吸着量は後者の1/2であり、100 kPa付近で比較しても前者は後者の水素吸着量より少なく、グラファイト単体の場合と同様、ここでも200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>付近の比表面積を有する試料の水素容量が100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>付近の比表面積の試料の水素容量を下回っている。図7のSEM写真を見ると、Zr-CB試料は外観が30分ミリング後のカーボンブラックに近いのに対して、Zr-Gの外観は30分ミリング後のものよりは2時間ミリング後のグラファイトの外観に近い。あるいは、Zr-GのSEM写真には、30分ミリング後のグラファイトと2時間ミリング後のグラファイトの両方に似た部分が共存している、とも言える。比表面積は、未処理のカーボンブラックが227 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であったのに対して、30分ミリング後のカーボンブラックは116 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。グラファイトの場合はミリング時にジルコニウムが共存していると30分ミリング後の比表面積が顕著に増加したが、カーボンブラックの場合は、ミリング時にジルコニウムが共存していても共存していなくても、30分ミリング後の比表面積は同程度であることがわかる。

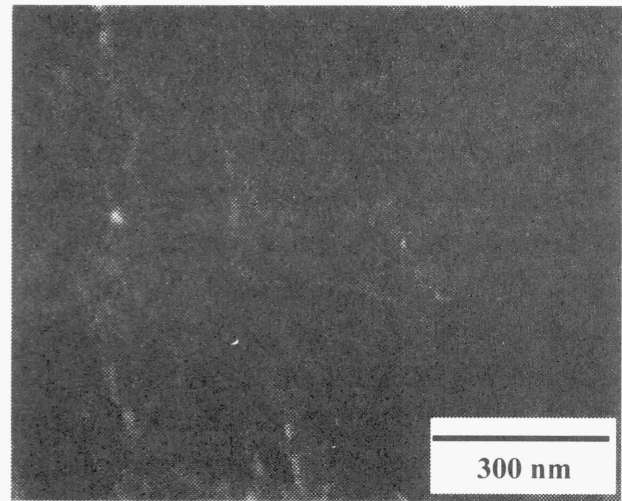
ZrMn<sub>2</sub>の場合、これを単体で扱おうと空気中で直ちに発火したが、グラファイトやカーボンブラックと複合材料化すると発火が抑えられた。グラファイトとの複合体のSEM写真の外観は図7(b)のZr-Gと似ており、最外表面は図7(e)の2時間ミリング後のグラファイトであるように見える。



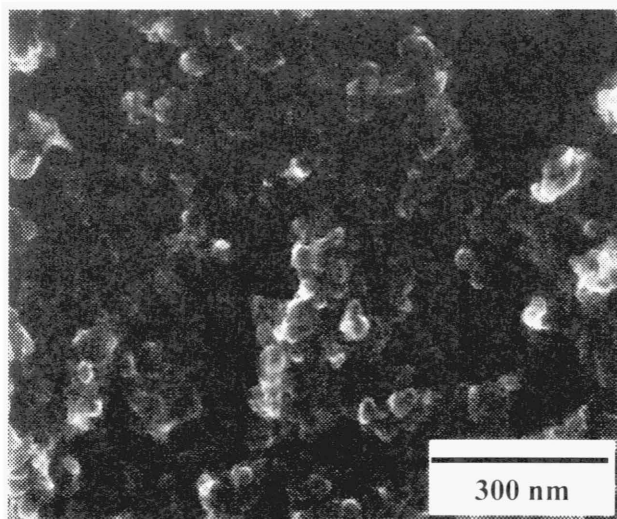
(a) 複合体試料 Zr-CB



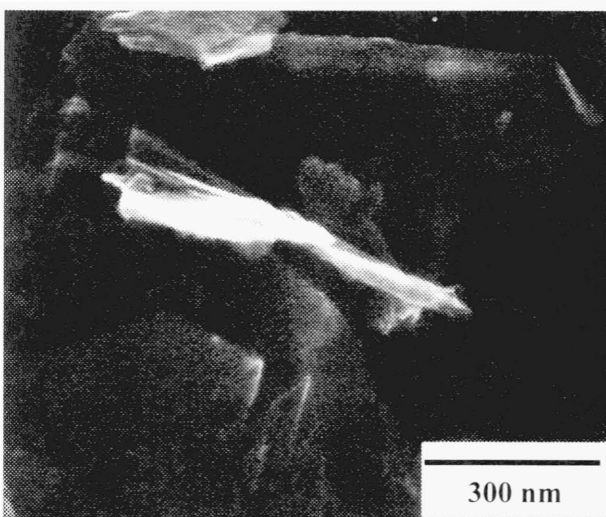
(b) 複合体試料 Zr-G



(e) 2時間ミリング後のグラファイト



(c) 30分ミリング後のカーボンブラック



(d) 30分ミリング後のグラファイト

図7. 複合体試料およびミリング後の炭素原料のSEM写真

#### 4. 考察

グラファイト試料をミリングした時に観測された(002)回折線の強度減少は30分後と2時間後とが同程度であり、もとの構造の破壊は30分後から2時間後までの間、小休止ないし飽和したように見える。この結果はラマンスペクトルによって得られた結果とよく対応しており、 $1340\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド(欠陥構造に対応、以下Dバンド)の強度と $1570\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド(グラフェンシート間の相対的な変位振動に対応、以下Gバンド)の強度を比べた時、30分のミリングでDバンドが相対的に強くなるが2時間のミリングを行ってもそれ以上強くない現象[11]と類似している。Dバンドの強度が相対的に強くなる現象はグラファイト構造の破壊と関係があり、既にNakamizoら[12]およびOrimoら[10]によって報告されているが、この飽和現象についてはふれられていない。本研究の試料においては、バンド強度の相対的な変化のほかに、Gバンドの位置が $1563\text{ cm}^{-1}$ (未処理)、 $1573\text{ cm}^{-1}$ (30分後)、 $1568\text{ cm}^{-1}$ (2時間後)と変化する現象も認められている[11]。この高周波数側へのシフトをC-C結合の力の定数が大きくなったためだと理解すると、30分のミリングで結晶の境界に何らかの特異的なサイトが生成し、これがグラフェン同士を強く引き付ける役割をしていると推測

できる。X線回折およびラマンスペクトルのD/G強度比のその後の飽和傾向は、30分以降にボールミルに投入されたエネルギーが構造の破壊と特異的サイトの生成に直線的に向かうのではなく、構造破壊は休止し、特異的サイトが何らかのプロセスで消費され、構造が一種の安定化に向かう現象として理解できる。この描像は、BET比表面積が30分後の $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から2時間後の $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ へ急増する原因がマイクロ細孔構造の発達であることと符合している。つまり、特異的サイトは三次元架橋によって消費されたものと推論できる。図7(d)では細孔が全く観察されないのに対して、図7(e)では多数のマクロ細孔が視認できる。マイクロ細孔はこのマクロ細孔の中に広がっていると考えている。ラマンスペクトルのGバンドのシフトが30分ミリングで最大になり、2時間ミリングではもとの位置に近づくようになることも、特異的サイトの消費によるものであろう。

以上の考察とグラファイトの水素容量が表面積に単純に依存せずミリング30分で極大となる事実とを組み合わせると、水素吸着のサイトが上述の特異的サイトと同じものであるか、少なくともその特異的サイトに関連するものであると考えられる。

水素吸着後の試料を873 Kまで加熱すると、TG装置内のアルゴン気流中の場合であっても等温線測定装置における真空排気の場合であっても、再度水素吸着させると加熱前と同量で同様の化学状態にある水素が再び吸着されたことから、873 Kまでに脱離する水素は可逆的な吸着状態にあることがわかる。グラファイト単体の場合、ボールミリングでナノ構造化を進行させると、水素の脱離は600 K付近と950 K付近で起り、前者だけでも水素容量は約6 wt.%に達すると報告されている[10]。さらに重水素を用いた中性子線回折の実験により、ミリングによるC-D共有結合の生成が確認された[6]。本研究の試料は引用例のナノ構造化グラファイトに比べると水素容量は1/10程度であるが、水素が可逆的に吸着・脱離する点に特徴がある。もしC-H共有結合が生成していれば、本研究の条件下では可逆的な水素吸着・脱離は期待できないことから、特異的サイトでの吸着は共有結合を作るほどには強くないと考えられる。引例の600 K付近で脱離する水素の中には、本研究と同様の水素種も含まれているだろう。本研

究ではZr-Gの熱重量曲線においてのみ可逆吸着に従わない傾向が800 K付近より高温で認められたが、これは、C-H共有結合が生成していても金属の共存の効果で水素の可逆的な脱離が起り、C-H共有結合から水素が脱離した後により強い水素吸着サイトが生成しているためかもしれない。引例で指摘されている炭化水素種の脱離の可能性を含め、今後究明すべき課題である。

Zr-CBへの水素吸着量が構成成分単体の水素吸着量の線型結合から予測される量よりも多く、等温線の形状も異なっている現象は、ジルコニウムとカーボンブラックが水素吸着において何らかの協同効果を有しているものとして理解できる。一方、Zr-Gの等温線が70 kPaから100 kPaまでの間でジルコニウム単体の等温線に似た特徴を有し、水素容量が線型結合から予測される結果よりも下回っていた現象は、Zr-Gが複合材料というよりは成分単体の混合に近いことと、グラファイトがジルコニウムを包み込むようにしてジルコニウムを不活性化ないし安定化させていることを仮定すれば説明できる。図7(b)はこの仮説を支持している。また、通常は873 Kで行っている等温線測定前の真空排気処理を673 Kで行って等温線測定したところ、水素吸着量は半減した。単体のグラファイトや図5のジルコニウムでは673 K排気でも水素の脱離が十分に進行して吸着等温線が再現することと併せて考えると、複合体試料とすることによって安定化されていると考えられる。図7(b)の視野には一部図7(d)に似た部分が含まれているものの、その外観は図7(e)に類似しており、比表面積もZr-Gが $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、2時間ミリング後のグラファイトが $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、30分ミリング後のグラファイトが $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったことを考え合わせると、Zr-Gで協同効果が認められなかったのは、特異的サイトが細孔生成のために消費されたのが原因であろう。実際、Zr-Gの窒素吸着等温線には低相対圧で急激な吸着量の増加が認められ、マイクロ細孔の生成が確認されている。また、同様に協同効果の認められなかったZrMn<sub>2</sub>含有複合体試料においても、同様の細孔形成が観察された。この複合体試料が空气中で発火しないのは、Zr-Gと同様にZrMn<sub>2</sub>がグラファイトによってカプセル化されているのが原因であると考えている。

一方、Zr-CBで協同効果が認められたのは、図7(a)および(c)の外観の類似性および比表面積が前者も後者も  $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であるという事実が示すとおり、ミリングで生成した特異的サイトが消費されずに残っている、あるいは、ジルコニウムの共存により特異的サイトが効率よく生成されることが原因であろう。図8は水素吸着の際の微分吸着熱を示すが、大きな熱の出る領域がジルコニウム単体で  $0.4 \text{ mmol g}^{-1}$  付近まで続いているのに対して、Zr-CBでは  $0.3 \text{ mmol g}^{-1}$  付近までが高発熱領域である。複合体試料中のジルコニウム含有量は30%であるから、もしこの系が単純な機械的混合物であれば、高発熱領域は  $0.12 \text{ mmol g}^{-1}$  付近で終わるはずである。この差異が協同効果による特異的サイトの効率的生成に対応すると考えられる。なお、高発熱領域での微分吸着熱がジルコニウム > Zr-CB となっているのは、複合体試料中でジルコニウムが安定化されているためだと考えている。

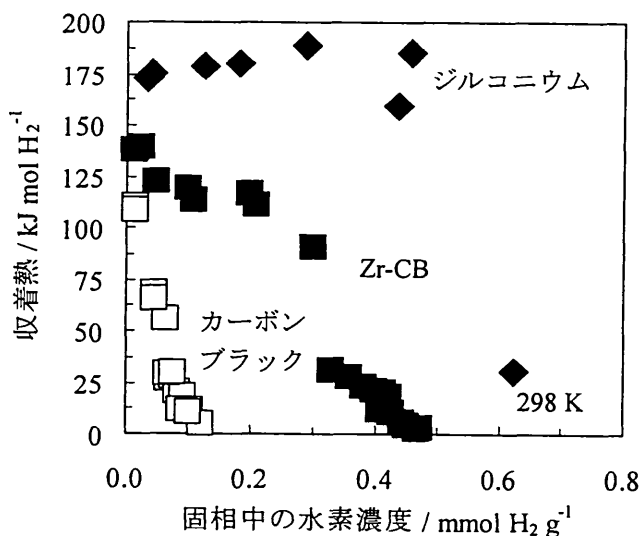


図8. 30分ミリング後のジルコニウム、カーボンブラックおよび複合体試料 Zr-CB の微分水素吸着熱

水素吸着のサイトはミリングで生成する特異的サイトであると推論してきたが、図8のカーボンブラックへの微分吸着熱が固相中の水素濃度とともに大きく変化する傾向から見ると、水素に対する親和性の異なるサイトが種々存在していると考えるのが妥当である。ジルコニウムや Zr-CB で見られるプラトリーの領域は、水素が原子状となってジルコニウム格

子の決まった空隙に入る過程に対応するものと考えられるが、カーボンブラック単体にはそのような特定のサイトは無い。化学的な環境の異なる種々のダングリングボンドが存在し、これが水素吸着の特異的サイトとして作用するものと推察している。

## 5. 結論

ボールミルを用いて水素雰囲気中でグラファイトをミリングすると、比表面積が最大の時ではなく  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  付近の時に最大の水素容量を示した。ミリングで生成される特異的サイトが三次元構造化の中で消費されずに残っていて、これが水素吸着サイトとして作用するためであるらしい。単体の時の水素容量の単なる足し合せではなく、複合材料とすることによってそれ以上の水素容量を示した系は、ジルコニウムとカーボンブラックからなる複合体試料のみであった。これも特異的サイトの効率的な生成という考えで解釈できる。特異的サイトの実体は明らかではないが、種々の化学状態にあるダングリングボンドである可能性が強い。水素容量の観点からは協同効果の認められなかった複合材料系において水素吸蔵金属・合金の安定化が観察され、空気中に出しても直ちに発火することのない複合材料が得られた。

## 参考文献

1. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune and M.J.Heben; *Nature* **386**, 377-379(1997)
2. R.H.Baughman, A.A.Zakhidov and W.A.de Heer; *Science* **297**, 787-792(2002)
3. N.Nishimiya, K.Ishigaki, H.Takikawa, M.Ikeda, Y.Hibi, T.Sakakibara, A.Matsumoto and K.Tsutsumi; *J. Alloys and Compounds* **339**, 275-282(2002)
4. 西宮伸幸、石垣幸一、蛭名武雄、滝川浩史、日比美彦、榊原建樹; *炭素* No.210, 199-204(2003)
5. S.Orimo, G.Majer, T.Fukunaga, A.Züttel, L.Schlapbach and H.Fujii; *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3093-3095(1999)

6. T.Fukunaga, K.Itoh, S.Orimo, M.Aoki and H.Fujii;  
J. Alloys and Compounds 327, 224-229(2001)
7. F.Salver-Disma, J.-M.Tarascon, C.Clinard and  
J.-N.Rouzaud; Carbon 37, 1941-1959(1999)
8. 石堂善彦、西宮伸幸、鈴木耀;電気化学および工業物  
理化学 45, 52-54(1977)
9. N.Nishimiya; Mat. Res. Bull. 21, 1025-1037(1986)
10. S.Orimo, T.Matsushima, H.Fujii, T.Fukunaga and  
G.Majer; J. Appl. Phys. 90, 1545-1549(2001)
11. F.Mulana, N.Nishimiya, H.Saito, A.Matsumoto  
and K.Tsutsumi; J. Alloys and Compounds 372,  
243-250(2004)
12. M.Nakamizo, H.Honda and M.Inagaki; Carbon 16,  
281-283(1978)