

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 大森 工
2. 養成カリキュラム名： 水素貯蔵用炭素材料の実用化および評価法の統一
3. 養成カリキュラムの達成状況

平成 15 年度の予定としては、千葉大学が持つ基礎研究のノウハウを企業に移転することと、試作された水素貯蔵用炭素材料を評価・検討し、実用に耐える材料の開発指針を得ることが主であった。結果としては、千葉大学のノウハウについて大阪ガスや産業技術総合研究機構の研究者らと比較して議論でき、大阪ガスの測定技術の向上に寄与できたと思う。また、千葉大学とユアサイオニクスが共同開発している装置の設計の際に千葉大学の技術の解説や議論を行った。材料評価ではこれまで一般的になっている手法の有効性について検証し、新たに解析法の考案も行った。よって、カリキュラムはほぼ予定通り進んだといえる。

4. 成果

これまでは生活を支えるために必要なエネルギーの大部分を、化石燃料を燃焼させることで補ってきた。ところが最近、燃料を燃やす際に発生する大量の二酸化炭素が地球温暖化を促進するとして問題になっている。そこで、燃やしても水が発生するだけという水素燃料が、石油などに代わる環境に負担をかけない理想的な燃料として大きな注目を集めるようになった。しかし水素は気体なのでコンパクトに貯蔵することが非常に難しく、容易に水素を貯蔵する方法が求められてきた。

この水素貯蔵の解決策として、水素を炭素材料に吸着貯蔵するという方法が注目されるようになった。この吸着という現象は分子と同じぐらいの大きさ（数ナノメートル、1ナノメートルは1mmの1000000分の1）の、非常に小さな孔（ナノ細孔）が大きな役割を果たしていることがわかっている。このナノ細孔の大きさや形をうまく制御できれば、通常では貯蔵が難しい水素分子を吸着して蓄えられる可能性がある。特に最近、サッカーボール状の炭素分子フラーレンや直径数ナノメートルの筒状の炭素分子カーボンナノチューブなど、ナノスケールの構造をもった炭素材料（ナノカーボン）が次々と発見・開発され、これまでに無い様々なナノ細孔が作れるようになってきたため研究がいつそう活発化した。その結果、これらのナノカーボンを使えば、上記の700気圧よりもはるかに低い圧力で多量の水素を貯蔵できるという結果が次々と報告されたのである。ところがその貯蔵能力について他のグループが確認実験をしたところ、それぞればらばらな結果がでてしまったため実情がつかめずに混乱している。

水素吸着貯蔵用のナノカーボンの研究開発において最も重要な水素吸着量測定が困難な現状を踏まえ、吸着の基礎に関する蓄積を持つ千葉大学のグループの協力を得て問題を解決し、その知識を一般に還元することで、大学の専門家が持つ高度なノウハウを利用して、より効率的な水素貯蔵材の開発が促進されることが期待できる。

始めに、水素吸着貯蔵に関する文献を調べ、近年の傾向を掴むこととした。2002年から2003年の2年間に報告された文献は、比較的著名な国際誌だけでも100報に上り、具体的に水素吸着量に言及したものは40報程度あることがわかった。その中で90種類のナノカーボン（重複あり）の水素吸着量が報告されているが、比較のために同じ種類のナノカーボンを複数の異なる研究グループが報告している場合を見てみる事にする。例えば単層カーボンナノチューブ（SWNT）ではこの2年間に8件の報告があったが、そのほとんどが互いに矛盾する結果となっていた。吸着量の測定法について詳しく見てみると重量法と容量法の二種類に大別できるが、研究グループによって少しずつやり方が異なる独自の方法をとっていることがわかった。水素吸着は100気圧程度の高圧で行うことが多いが、高圧気体吸着には独特のデータ処理や装置設計が必要であることがわかっている。しかし、この点に言及している文献はほとんど無く、実験の精度に疑問が残る事がわかった。そこで千葉大学の吸着測定に関するノウハウを集め、まとめることとした。その結果は大阪ガスや産業技術総合研究機構での測定法と比較・検討され、大阪ガスと千葉大学の測定値の差が大幅に減少した。また、千葉大学とユアサアイオニクスが共同で製作している高圧吸着自動測定装置の設計に対しても参加し、千葉大学のノウハウを解説した。この装置が市販されれば、水素吸着実験法の基準となって、ナノカーボンの評価に広く使用される可能性がある。

一方、水素貯蔵材料の開発のためには、試作した材料の特性を知る必要がある。吸着材料の性質を調べるには、温度を一定にした時の吸着量と圧力との関係（吸着等温線）を解析するのが一般的で、例えば -196°C で窒素蒸気を吸着させてその吸着等温線を解析することで、その物質がもつナノ細孔の量や大きさを知ることが出来る。しかし、この方法では窒素分子が進入できないような小さなナノ細孔の情報は得られないため、より小さな水素分子にとってその結果をそのまま適用できるとは限らない。そこで、細孔構造がよく知られている活性炭を用いて、窒素吸着から得たナノ細孔の情報と水素吸着との対応を調べた。その結果、窒素吸着から得た細孔の量と水素吸着量の間にはほぼ比例関係が得られた。また、ナノ細孔が狭くなるにつれ水素吸着量が増加する傾向があるが、1nm以上の比較的大きなナノ細孔は水素吸着にはほとんど影響しないことがわかった。しかし、窒素吸着で測定してナノ細孔が無いと判定された物質に水素が吸着した例もあり、窒素分子は進入できないが水素分子は入れるような狭い細孔の存在が示唆された。

このような間接的な方法だけでなく、水素吸着等温線を直接解析できれば、ナノカーボンの開発をよりスムーズに進めることができる。しかし、実用的な温度条件で超臨界気体である水素吸着はまだよく理解されておらず、有効な解析方法もほとんど確立されていない。そこで、統計熱力学的な観点から水素吸着を表現し、水素吸着等温線を解析する方法を考案した。この手法で 30°C での水素吸着等温線を解析したところ、ナノ細孔の大きさに応じて吸着のエネルギーが変化し、その数値は理論的に計算された値とよい一致が得られた。また、水素分子同士の相互作用はほとんど見られ

ず、水素分子は均一に吸着していることが示唆された。一方、同じナノカーボンに対して -196°C の低温で水素を吸着させた場合、分子同士の相互作用が強く、非常に密であることが示唆された。水素は -196°C ではまだ超臨界気体であるが、液体に近い状態で吸着している可能性があるといえる。

これまで報告したように、水素吸着材料の開発においてはその測定法、評価法から整備し、基礎の点から慎重に進める必要がある。本業務が扱った領域についての認識が深まれば吸着貯蔵材料開発の進展が見込め、水素エネルギー社会への最大の課題となっている水素貯蔵法の問題の解決にも繋がるだろう。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。）

該当なし

(2) 口頭発表（発表済を対象。）

第56回コロイド及び界面化学討論会

「ナノカーボンに対する超臨界水素吸着等温線の新解析法」

以上

(3) 特許等の出願件数

該当なし