

研究課題名 水素貯蔵用高次修飾ナノカーボン触媒の開発
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 高木 英行

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

水素は理想的なエネルギー源として非常に注目されており、燃料電池など水素を利用したエネルギーシステムに関する研究・開発が各方面で活発に行われている。しかしながら、「どうやって水素を効率的に貯蔵し、供給するか」が水素エネルギーシステム構築の上で最重要課題であるにも関わらず、その研究・開発は遅れていると言わざるを得ない。軽量で、高い拡散係数をもつ気体である水素を取り扱うためには、液体あるいは固体物質を用いて何らかの形で固定化し、運搬せざるをえず、そのための基礎的知見の収集と新たな材料、技術の開発が求められている。水素貯蔵材料の中では、水素吸蔵合金が研究例も多く、低圧で貯蔵可能、高い安全性等の利点を有するが、金属であるため重量の問題があり、また、吸蔵・放出の繰り返しによる劣化、資源確保など克服すべき課題も多い。このような背景の中、近年、軽量で資源量も豊富なカーボン材料が高い水素貯蔵能を有する可能性が報告され、大きな注目と期待を集めている。しかしながら、水素貯蔵量評価法の精度や貯蔵メカニズムに関する実験的知見の不足などの問題から、実用化の可能性については混沌とした状況にあり、より精度の高い測定に基づいた基礎的な知見の集積と新たな貯蔵量向上法の開発が求められている。本研究では、精度の高い水素貯蔵量評価法を確立し、種々のナノカーボン材料の水素貯蔵特性を評価する。さらに、表面に水素活性サイトを付与した新たな高次修飾ナノカーボンを開発し、貯蔵量の向上を目指すとともに、水素貯蔵機構を明らかにすべく新たな知見を見出すことを目的としている。

水素貯蔵化学物質すなわちケミカルハイドライドと呼ばれる物質も水素貯蔵媒体として注目されている。特に、シクロヘキサンやデカリン等のハイドライドを利用した水素貯蔵・供給技術は、高い水素貯蔵量、CO₂排出量が理論的にはゼロであること、常温・常圧では液体であるためハンドリングが容易であるなどの理由から、発展が期待されている。しかしながら、この水素貯蔵系構築のためには、ケミカルハイドライドから温和な条件下で効率良く水素を取り出す触媒が必要であり、その開発が求められている。本研究の担当者らは、これまでに、カーボン系触媒が有機ハイドライドの脱水素反応に対し、高い選択性を有することを示唆する結果を得ている。本研究では、高次修飾ナノカーボン触媒を開発し、ケミカルハイドライドからより温和な条件下で水素を取り出す反応系の構築を目指す。

研究計画の概要

本研究では、まずナノカーボンの水素貯蔵量を精度よく評価できる装置を開発し、貯蔵量評価法を確立する。本研究の担当者が所属する研究グループでは、これまで20年以上に渡って新規カーボン材料の開発及び構造解析に関する研究を行っていることから、それらの知見を十分生かしながら、種々のナノカーボン材料の細孔及び表面構造を解析する。構造が十分に把握された材料を用いて水素貯蔵量を評価し、それらの知見を元に、ナノカーボンの構造と水素貯蔵量との相関を明らかにすることを目指す。白金やルテニウムなどの貴金属は、水素と高い相互作用をもつことから、これらの金属種をナノカーボン表面に担持することで、水素貯蔵量の向上が期待できる。本研究では、これらの金属種を表面に高分散担持したナノカーボン、あるいは有機的手法を用いて表面を改質した高次修飾ナノカーボンを調製し、それらの種々の圧力域、温度域における水素吸着特性を評価する。

シクロヘキサンやデカリン等のハイドライドを利用した水素貯蔵系構築のためには、ハイドライドから温和な条件下で効率良く水素を取り出す脱水素触媒の存在が必要不可欠である。本研究では、表面を高次修飾したナノカーボン触媒を開発し、ケミカルハイドライド転換反応に対する活性を調べる。また、高次修飾ナノカーボン触媒の、反応前後における構造変化について詳細に解析し、構造と触媒活性との相関を明らかにする。さらに、未だ十分に明らかにされていないカーボン表面におけるダングリングボンドやスピルオーバー現象に対する新たな知見を得ながら、ケミカルハイドライドからより温和な条件下で水素を取り出すことができる反応系の構築を目指す。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費					
	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度	合計
1. 高次修飾ナノカーボンを利用した水素貯蔵材料の開発に関する研究	18.2	8.1	3.6			29.9
(1)水素貯蔵量評価装置の開発	1.3					1.3
(2)昇温脱離スペクトル装置を利用したナノカーボン表面解析法の確立	15.6	1.9				17.5
(3)高次修飾ナノカーボンの調製	1.3	1.9	1.1			4.3
(4)種々のナノカーボンの水素貯蔵量の評価		1.5				1.5
(5)金属担持ナノカーボンの水素吸着特性評価		2.8	2.5			5.3
2. 高次修飾ナノカーボン触媒の有機ハイドライド転換反応に対する活性の評価	0	11.2	5.6			16.8
(1)触媒活性評価装置の開発		7.3	2.2			9.5
(2)炭素表面熱解析法の確立		3.9	1.8			5.7
(3)ナノカーボン触媒活性の評価			1.6			1.6
(4)高次修飾ナノカーボン表面の高度解析						
(5)新規触媒反応系の確立及び総括						
所要経費(合計) (間接経費を含む)	18.2	19.3	9.2			46.7

研究成果の概要

研究成果の概要

これまでにカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなど、ナノ構造をもつ種々のカーボン材料が高い水素貯蔵特性をもつ可能性が報告されているが、一方で、DOE目標値(6.5wt%)をはるかに下回る非常に小さい貯蔵量しか示さないという報告もあり、また再現性も低い。このような不一致の要因としては、まず水素貯蔵量評価の困難さが挙げられる。水素は他のガスと比較して軽量であり、また吸着量も小さいことから、高精度な評価を行うためには、装置の性能だけでなく、使用ガスの純度や試料量、評価手法など配慮すべき点が非常に多い。次に、用いられる試料の純度や構造把握の不十分さの問題がある。さらに、カーボン材料、特にナノチューブのような特異なナノ構造をもつ材料の水素貯蔵状態やメカニズムについては解明されていない点が多い。したがって、本研究では、まず高压ガス用の吸着量評価装置を開発し、極めて精度の高い水素貯蔵量評価技術を確認した。この技術を用いて、ACF(活性炭素繊維)、SWCNT(単層カーボンナノチューブ)及びゼオライトの室温、0~3.5MPaにおける水素吸着等温線を測定した。すべての試料について、吸着と脱着等温線が完全に一致したことから、吸着が可逆的であり、また測定精度が十分に高いことが分かった。高比表面積 ACF の吸着量が最も多く、3.1MPa で 0.26wt% であった。SWCNT の 3.1MPa での吸着量は 0.14wt% であり ACF よりも小さかった。しかしながら、酸処理の結果、SWCNT の水素吸着量は著しく増加した。一方、ゼオライトの吸着量は、ACF や SWCNT と比較して小さかった。77K における水素吸着量は、303K の場合より 10 倍程度多いが、試料の吸着量の大小関係は 303K の場合と等しかった。以上の知見は、水素の貯蔵機構が、77K、303K とともに、ミクロ孔への物理吸着によって説明できることを支持している。各試料の水素吸着量とミクロ孔(細孔径 2nm 以下)容積との関係から、重量あたりの水素吸着量は、基本的には試料のミクロ孔容積に依存し、DOE 目標値を達成するためには物理吸着以外の新たな相互作用の導入が必要であることを示した。また、酸化処理した SWCNT では、窒素吸着から得られたミクロ孔容積に対し、他の試料より多い水素吸着量が得られた。硝酸処理の結果増加した吸着サイトが、水素に対しより強い物理吸着ポテンシャルを持っていることが推察される。この吸着サイトとしては、チューブ内壁あるいはチューブ間(バンドル構造)と考えられる。この酸処理 SWCNT のミクロ孔の比表面積は 710m²/g であるが、SWCNT の内壁と外壁面を合わせた理論比表面積は 2630m²/g に達する。したがって、より多くの吸着サイトを有する理想的な材料が調製できれば、吸着量がさらに増加する可能性は高い。

次に、水素と高い相互作用を有する白金及びパラジウムを表面に担持した ACF を調製し、室温~673K、0~3.5MPa における水素吸着特性を調べた。室温での吸着測定において、金属担持による水素吸着量の増加が見られた。そこで、吸着等温線を詳細に解析したところ、金属担持 ACF では、10kPa 以下の低圧域において急激に水素吸着量が増加することが明らかとなった。担持金属粒子径及び表面積を解析した結果、この増加量は白金の場合は表面積に依存すると考えられた。一方、パラジウムの場合は表面積には依存せず、Pd 担持量に対する水素吸着量の比は、パラジウム水素化物の場合と一致した。以上の知見は、金属担持に伴う水素吸着の増加量が、白金の場合は表面への化学吸着、パラジウムの場合は水素化物生成によって説明できることを示している。ACF への水素の物理吸着量は吸着圧力に依存し、3MPa の吸着圧において金属担持による ACF への水素物理吸着量の増加は見られなかった。しかしながら、パラジウム担持 ACF では水素吸着速度が、金属未担持 ACF 及び白金担持 ACF と比較して 1.5 倍以上増加した。以上から ACF 表面へのパラジウムの担持は、水素の平衡吸着量の向上には寄与しないが、吸着速度を増加させる効果があることを明らかにした。一方、673K の吸着温度では、白金担持 ACF において、白金への化学吸着量を凌駕する水素吸着量が得られた。この吸着は可逆的であり、C-H 共有結合よりもはるかに小さいエネルギーで結合した水素、すなわち“炭素表面に弱く化学吸着(結合)した水素”に起因することを示した。この“弱く化学吸着した水素”は、本研究で初めて見出された知見であり、より高い水素貯蔵能を持つカーボン材料の設計を行う上で極めて有益な知見であると考えられた。

ナノカーボン表面は、水素貯蔵特性や触媒活性に大きな影響を与えることから、その定量的解析は非常に重要である。本研究では、昇温脱離スペクトル装置(TPD)を用いたカーボン表面解析法を確認し、表面に存

在する官能基等の定量的評価を可能にした。また、白金担持ACFを用いて、673K付近で可逆的に吸・脱着する水素が存在し、その量は物理吸着量よりはるかに多いこと、吸・脱着する水素の量はナノカーボンの表面構造に大きく影響を受けることを明らかにした。さらに、673Kにおける水素吸着測定及びTPDを用いた表面解析から得られた知見をもとに、“カーボン表面に弱く化学吸着した水素”が、今後の水素貯蔵材料及び触媒設計においてキーとなることを示した。

シクロヘキサンやデカリン等のハイドライドを利用した水素貯蔵系構築のためには、ハイドライドから温和な条件下で効率良く水素を取り出す脱水素触媒の存在が必要不可欠である。高活性な脱水素反応触媒を設計するためには、水素の引き抜き点とスピルオーバーした水素を気相に放出するための出口点の二種類の水素活性サイトを表面に創製する必要がある。白金などの水素に対し高い相互作用を有する金属種が、水素の出口点として機能することはすでに明らかにされているが、これらの金属種は水素の引き抜き点としてはほとんど機能しない。これまで脱水素触媒としては、ゼオライト等の無機系担体を用いた触媒が主に研究されてきたが、これらの触媒は水素の引き抜き点と考えられている酸点の強度が高すぎるために、脱水素化反応よりも炭素-炭素結合の開裂をより促してしまう。一方、発達した細孔構造を有するナノカーボン触媒は、巨大な表面積と有機ハイドライドへの高い親和性という利点の他に、有機的手法を用いて表面の改質が可能であるという特徴をもつ。したがって、活性金属種の高分散担持と合わせて、適度な強さを有する酸点を表面に創製することが出来れば、脱水素化反応に対し高活性なカーボン触媒が実現できる。本研究では、代表的な液体有機ハイドライドであるメチルシクロヘキサンの脱水素反応に対するナノカーボン触媒の活性を評価することを目的として、流通式触媒反応装置を開発した。この反応装置は、シクロヘキサンの転化率と水素の発生量とを同時に測定することができる。今後、この装置を用いて、高次修飾ナノカーボン触媒の表面構造と触媒反応活性との相関を明らかにすることを旨とする。

波及効果、発展方向、改善点等

本研究において確立した水素貯蔵量評価法は極めて精度が高く、信頼性の高い結果を得ることができたことから、国内及び国際学会においても十分な評価を得ることができ、またトヨタ(系列会社)日産、新日本石油などの企業から相談を受けるに至っている。さらに、本研究開始から一年程度であるにも関わらず招待講演の依頼もあり以上のことは、水素貯蔵技術に関する研究が、極めて関心が高い分野であることを改めて示していると言える。

高次修飾ナノカーボンの水素貯蔵特性評価結果から、これまで十分に明らかにされていなかった水素貯蔵メカニズムに関して、理論的に説明可能であるのは物理吸着のみであり、水素貯蔵量は基本的に試料のミクロ孔容積に依存することを明らかにした。また、より高い水素貯蔵量を実現するためには、新たな相互作用の導入が必要であり、この新たな相互作用としては、“弱い化学吸着”が有力であることを示した。しかしながら、炭素表面に弱く化学吸着した水素に関しては、新たに明らかにされたばかりであり、カーボン表面におけるダングリングボンドやスピルオーバー現象と合わせて、今後詳細な解析を進めていく予定である。“弱い化学吸着”に関する知見は、本研究で進めているケミカルハイドライド転換触媒の設計に対しても極めて有益な知見である。なぜなら、カーボン表面における弱い化学吸着サイトが、脱水素反応における活性サイトとして機能する可能性が高いからである。今後3年間で、すでに確立したTPDを用いたカーボン表面解析法により、高次修飾ナノカーボンの表面構造解析を行い、触媒反応活性との相関を明らかにしながら、水素活性サイトの解明とより温和な条件で水素を取り出すことができる反応系の構築を目指す。

以上のように、水素に対し高い相互作用を有する高次修飾ナノカーボンの開発は、水素貯蔵技術開発に対し有益な基礎的知見を与えるテーマである。水素貯蔵材料及ケミカルハイドライド転換触媒としての用途の他にも、廃棄物のケミカルリサイクル触媒や石油の高度精製触媒など応用範囲は極めて広く、その波及効果は計り知れない。

研究発表等の状況

(1)研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	1件	1件	7件	9件
国際	0件	1件	1件	2件
合計	1件	2件	8件	11件

投稿中1件

(2)特許等出願件数

0件

(3)受賞等

なし

(4)主な原著論文による発表の内訳

国内誌(国内英文誌を含む)

1. 高木 英行、羽鳥 浩章、曾根田 靖、山田 能生：「金属担持した多孔性材料の水素吸着特性」,

炭素, 205, 231-237, (2002)

国外誌

(高木 英行、羽鳥 浩章、曾根田 靖、山田 能生：「Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials」, Materials Science and Engineering B, to be submitted)

(5)主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
炭素 (Materials Science and Engineering B)	- (1.085)

水素貯蔵用高次修飾ナノカーボン触媒の開発

