

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02496

研究課題名(和文) 金属分散カーボンナノホーン上の準安定解離吸着を利用した水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen-storage materials using meta-stable dissociative adsorption on metal-dispersed carbon nanohorns

研究代表者

佐野 紀彰 (SANO, NORIAKI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70295749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：スピルオーバー効果を最大限に活用した水素吸蔵材料の構造最適化を行う。この原理に基づいた材料は金属分散カーボンナノホーンであり、水素吸蔵合金と同程度の水素吸蔵量を示すが軽量であることから実用上極めて有用となる。また、スピルオーバー効果のメカニズム解明も現在ホットなトピックスである。合成にはガス導入アーク法を用い、金属(合金)の組成、金属分散度、金属含有率、炭素構造を最適化する。作製した金属ナノ粒子分散カーボンナノホーンを使って高圧下の水素吸蔵実験を行い、系統的に分析して水素吸蔵を最大にするための構造、生成条件を明らかにする。スピルオーバー効果に関して分子軌道計算を行い、その機構解明を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究では金属(合金)の組成、金属分散度、金属含有率、カーボンナノホーンの細孔構造、等の最適化因子と水素吸蔵量との関係を明らかにし、スピルオーバー効果が最大限に活用される構造を探索する。この検討結果を活用し、軽量で十分な水素吸蔵能力を有する材料を低コストで合成する手法を確立する。得られた知見は、効率良く水素を貯蔵できる材料合成のスケールアップに活用することができ、実用化に直結する。軽量で十分な水素吸蔵能力を有する材料の高効率製造法が実用化されると、水素自動車や燃料電池車などの水素を運搬する必要のある自動車への利用に有用である。

研究成果の概要(英文)：The structural optimization of the hydrogen-storage materials is conducted based on hydrogen-spill over effect. The base material is the metal-dispersed carbon nanohorns, and it is considered to be effective in terms of lightness for real applications. Also, the elucidation of the hydrogen storage mechanism is hot topic today. To synthesize such material, the method using gas-injected submerged arc-discharge is used, and the metal components, metal dispersity, metal content, carbonaceous structure will be optimized. In this research, the experiment using the metal-dispersed carbon nanohorn to store hydrogen at high hydrogen pressure is conducted, and the material structure and synthesis conditions are systematically analyzed to maximize the hydrogen storage amount. In addition, molecular orbital calculation is performed on the hydrogen-spillover phenomena to elucidate its mechanism.

研究分野：化学工学

キーワード：水素吸蔵 炭素材料 ナノ材料 アーク放電

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は2001年にNatureに水中アーク放電法を発表してから(Sano et al., *Nature* **414** (6863), 506 (2001))、多くの種類のナノ材料の合成に成功してきた。また、合成のみでなく、それらの応用にも力を入れて研究を続けてきた。特に、発電(特に燃料電池)やエネルギー貯蔵(メタン貯蔵、水素貯蔵、二重層キャパシタ)について実験的な研究を続けてきた。その活動のなかで、水素吸蔵材料として有名なPa-Ni合金を分散したカーボンナノホーンを同方法で合成し、その水素貯蔵量を調べた(Sano et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3402 (2012))。その結果、スピルオーバー効果でないと説明のつかない大量の水素貯蔵量が確認された。

上の結果がきっかけとなり、金属の種類を変えた水素貯蔵実験を始めた。その結果、水素吸蔵合金でないFeやMoを分散した場合もスピルオーバー効果が起こることが実験で認められた。実験だけでは現象を認識するには不足と考え、半経験的分子軌道法計算によって、炭素にナノ粒子が食い込んだ構造のモデルをつかってスピルオーバー効果が起こるときの活性化エネルギーを求める研究を始めた。

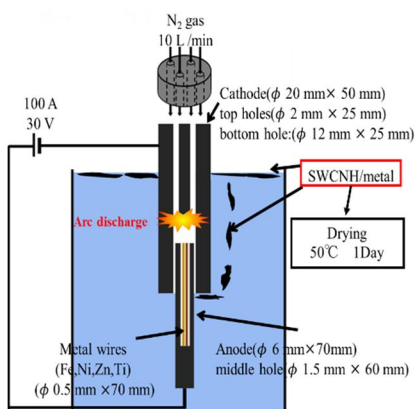


図 3.1 水素吸蔵材料合成装置

### 2. 研究の目的

水素の準安定解離吸着が起こることは水素スピルオーバーと呼ばれており、スピルオーバー効果を最大限に活用した水素吸蔵材料の構造最適化を行う。この原理に基づく材料は金属分散カーボンナノホーンであり、水素吸蔵合金と同程度の水素吸蔵量を示すが軽量であることから実用上極めて有用となる。また、スピルオーバー効果のメカニズム解明も現在ホットなトピックスである。同材料を合成するためには申請者が独自に開発しているガス導入アーク法を用い、金属(合金)の組成、金属分散度、金属含有率、カーボンナノホーンの細孔構造、等を最適化する。本研究では作製した金属ナノ粒子分散カーボンナノホーンを使って高圧下の水素吸蔵実験を行い、系統的に分析することにより水素吸蔵を最大にするための構造、生成条件を明らかにする。スピルオーバー効果に関して分子軌道計算を丹念に行い、その機構解

明を目指す。本研究で対象とする材料は金属と炭素部分の間に特異な界面を持つ金属・炭素複合体であり、この構造がスピルオーバー効果を発現と考えられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属ナノ粒子分散 SWCNH の合成

水中アーク放電による金属分散 SWCNH の合成装置を図 3.1 に示す。カソード(直径 20mm、長さ 50 mm)とアノード(直径 20mm、長さ 50 mm)にはグラファイト棒を用いた。カソード上部には直径 2mm、長さ 25 mm の穴を 4 個、下部には直径 12mm、深さ 25mm の穴を開けた。この穴から N<sub>2</sub> ガスを 10 L/min でカソード内部へと導入し、不活性雰囲気を作る。また、アノードには直径 1.5 mm、長さ 70 mm の穴が開けられ、内部に金属ワイヤー(長さ 70 mm)を挿入した。穴を空けたアノードに挿入する金属線の本数を変えることで、SWCNH の金属含有量を調整した。本研究では Fe、Ni、Zn、Ti、Al の金属線を使用した。金属線の本数を変えることで金属ナノ粒子分散 SWCNH の金属含有量を調整した。そして、両電極を水中に沈めアノードを一定速度でカソードに接近させ、電極間に高温のプラズマを発生させ、金属ナノ粒子分散 SWCNH を合成した。金属ナノ粒子分散 SWCNH は疎水性なので水面に浮かび、その他の構造のカーボン材料はビーカーの底に沈む。水面に浮かぶ金属ナノ粒子分散 SWCNH のみを収集し、50 °C のオープンで 24 時間乾燥させることにより、金属ナノ粒子分散 SWCNH を生成した。

#### (2) CO<sub>2</sub> 賦活処理

水素吸蔵性能の向上を目的として、金属分散 SWCNH に酸化処理による炭素成分の燃焼を行った。実験には石英管および電気炉を使用し、10 vol% CO<sub>2</sub>、90 vol% N<sub>2</sub> である賦活ガス雰囲気下、1000 で CO<sub>2</sub> 賦活処理を行った。賦活処理後 SWCNH に分散した金属の還元を行うために、H<sub>2</sub> 流通下にて

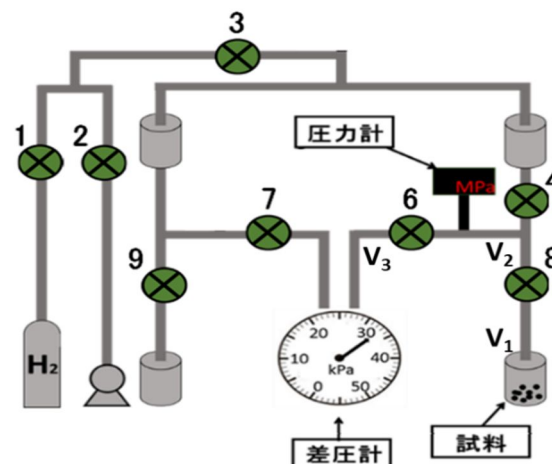


図 3.2 水素吸蔵量測定装置の概略図

400 で 1 時間保持する操作を行った。

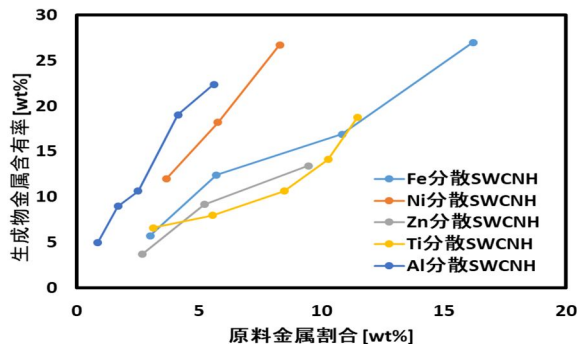
### (3) 水素吸蔵量測定

本研究では水素吸蔵前後の圧力変化から水素吸蔵量を測定する装置を自作した。水素吸蔵測定装置の概略図を図 3.2 に示す。

## 4. 研究成果

### (1) 金属ナノ粒子分散 SWCNH の金属含有率分析

金属 (Fe、Ni、Zn、Ti、Al) 分散 SWCNH の金属含有率を測定するために、1000 まで加熱して炭素成分を燃焼させ、残留物を XRD で特定した。なおこの加熱処理とは、1000 まで昇温させた直後に加熱炉の出力を止めて放冷させた処理を示す。残留物質は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と予想され、各金属の価数を特定することで金属分散 SWCNH に含まれる金属の質量を算出することができる。燃焼後の金属 (Fe、Ni、Zn、Ti、Al) 分散 SWCNH の XRD パターンを得た。結果から、金属分散 SWCNH を燃焼させて生じる酸化物は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることがわかる。また、電子天秤で測定した残留物の質量から金属分散 SWCNH の金属含有率を計算できる。アーク放電前の原料 (炭素棒と金属線) に占める金属成分の割合と生成物中の金属含有率の関係性に関して図 4.1 に示す。図 4.1 より、原料の金属割合を増加させると金属分散 SWCNH の金属含有率が増加していることがわかる。また、Fe、Ni、Zn、Ti、Al のの中では最も Al が SWCNH に分散させやすく、Zn と Ti が分散させにくい金属であることがわかる。



4.1 原料における金属成分の割合と生成物中の金属含有率の関係性

### (2) 金属ナノ粒子分散 SWCNH の収率

Fe, Ni, Zn, Ti, Al 分散 SWCNH の全体収率、炭素成分の収率、金属成分の収率を図 4.2 に示す。

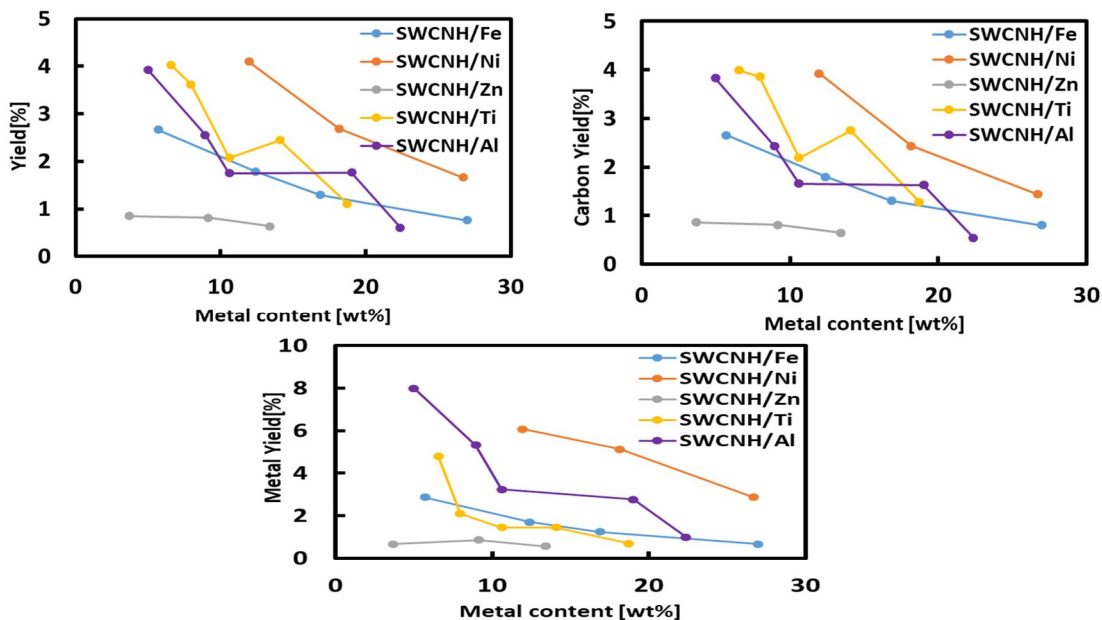


図 4.2 金属含有率と金属分散 SWCNH の全体収率 (左上) 炭素成分の収率 (右上) 金属成分 (中央) の関係性

同図より金属の種類にかかわらず、金属含有率が高くなるほど金属分散 SWCNH の収率、炭素成分の収率、金属成分の収率は低下する傾向があることが分かる。Fe, Ni, Zn, Ti, Al の中で Zn は沸点が最も低く、プラズマの熱によってカーボンが蒸発するよりも先に Zn が単独で蒸発してしまうため、Zn 分散 SWCNH の金属収率が低下してしまうと考えられる。

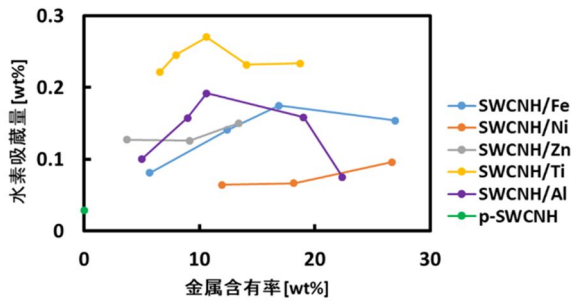


図 4.3 金属含有率と水素吸蔵量の関係

### (3) 金属ナノ粒子分散 SWCNH の水素吸蔵量

金属 (Fe, Ni, Zn, Ti, Al) 分散 SWCNH の水素吸蔵量測定結果を図 4.3 に示す。図 4.3 から金属含有率が高いほど水素吸蔵量が増加することがわかるが、その後減少することが分かる。この水素吸蔵量の減少は、金属含有率が増加することによって水素の最終吸着場所であるカーボンの量が減少することが原因であると考えられる。また、金属分散 SWCNH の金属含有率増加による水素吸蔵量の増加は、金属単独と SWCNH 単独の水素吸蔵量の和よりも明らかに大きくなっており通常の吸着とは考えられないことから、これは水素スプillover効果によるものと考えられる。そして、Fe, Ni, Zn, Ti, Al 分散 SWCNH の中では、Ti 分散 SWCNH が最も水素吸蔵量が大きいことが分かる。

そして、水素吸蔵量と収率が比較的高い Fe, Ti, Al 分散 SWCNH の水素吸蔵性能の向上を目的として CO<sub>2</sub> 賦活処理を施し、水素吸蔵量および BET 表面積を測定した。実験結果を図 4-6 に示す。

金属分散 SWCNH に賦活処理を行うことで、分散する金属の種類、金属含有率にかかわらず水素吸蔵量が増加することが分かる。これは賦活処理により SWCNH 表面に細孔が開き、ホーン構造の内部も表面積として利用可能となるため、表面積ならびに水素吸蔵量が増加したと考えられる。また、賦活前後の Fe, Ti, Al 分散 SWCNH の中では Ti 分散 SWCNH が最も水素吸蔵量が大きく、最大水素吸蔵量 0.48wt% を達成した。これは Ti 分散 SWCNH よりも高価な Pd-Ni 分散 SWCNH の最大水素吸蔵量 0.30wt% を超える結果となった。

### (4) 半経験的分子軌道法計算

#### Fe 分散 SWCNH の分子モデル

水中アーク放電によって合成した Fe 分散 SWCNH は Fe とカーボンが同時に蒸発し固化して生成することから、Fe ナノ粒子が SWCNH の壁に喰い込んだ構造をつくることが予想される。それに従い、計算に使用した Fe 分散 SWCNH の分子モデルを図 4.7 (左) に示す。そして、Fe クラスターの傍に H<sub>2</sub> 分子を配置し、その H 原子間距離  $d$  を変化させながら系の全エネルギーの変化量  $E$  を求めた。ここでの変化量とは、通常の水素分子が安定な状態、すなわち単独で存在する水素分子のもつ水素原子間距離 (0.76 Å) を基準とする変化量を示す。そして、H<sub>2</sub> 分子と SWCNH の間の距離  $D$ 、Fe クラスターとの間の距離  $D'$  も変化させ計算を行った。

#### Fe 分散 CNT の分子モデル

Fe 分散 SWCNH の計算結果と比較するために Fe クラスターが CNT 表面上を貫いた Fe 分散 CNT の分子モデルを作成した。作成時に Fe 分散 SWCNH の分子モデルの高さ (21.7 Å) と SWCNH における穴の幅 (6.35 Å) と同じ大きさの Fe 分散 CNT になるように分子モデルを作成した。そして、CNT の C 原子を 10 個取り除き、Fe クラスターが挿入する穴を作成した。穴の開いた CNT の分子モデルに Fe クラスターを挿入しエネルギーの最適化計算を行って Fe 分散 CNT の分子モデルを作成した。作成した Fe 分散 CNT の分子モデルを図 4.7 (右) に示す。

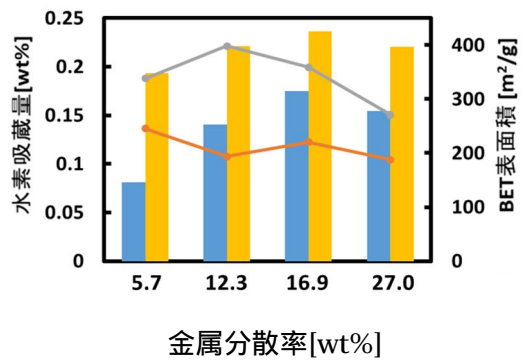


図 4.4 賦活前後 Fe 分散 SWCNH の水素吸蔵量および BET 表面積

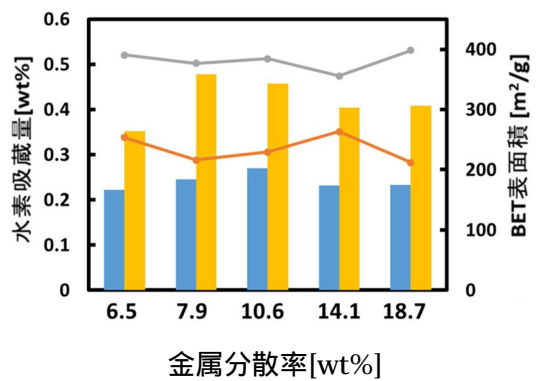


図 4.5 賦活前後 Ti 分散 SWCNH の水素吸蔵量および BET 表面積

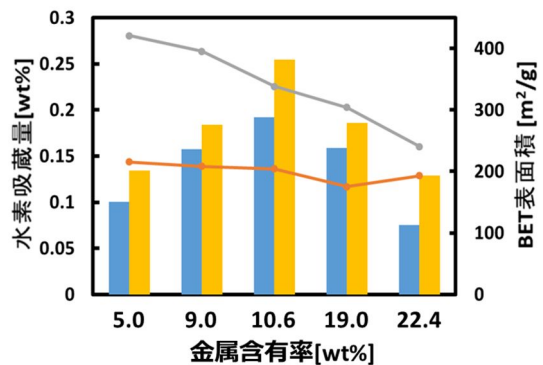


図 4.6 賦活前後 Al 分散 SWCNH の水素吸蔵量および BET 表面積

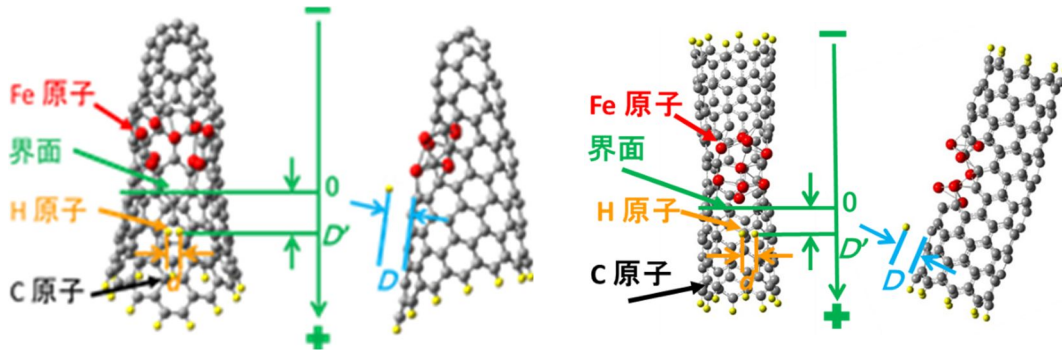


図 4.7 (a) 半経験的分子軌道法計算に用いた Fe 分散 SWCNH の分子モデル (H<sub>2</sub> 分子 1 個がスピルオーバー効果によって解離吸着される状態を示す。) と (b) 半経験的分子軌道法計算に用いた Fe 分散 CNT の分子モデル (H<sub>2</sub> 分子 1 個がスピルオーバー効果によって解離吸着される状態を示す。)

### 半経験的分子軌道法計算結果

使用プログラムは Gaussian09W で PM6 法を採用した。Fe 分散 SWCNH、Fe 分散 CNT の系の全エネルギーの変化量  $E$  を計算した。縦軸は水素原子間距離 (0.76 Å) を基準とした系の全エネルギーの変化量  $E$  を表しているのので、 $E > 0$  の時は水素はエネルギー的に不安定な状態であることが示している。一方、 $E < 0$  の時は水素は分子状態よりもエネルギー的に安定であり水素乖離が起こることを示している。横軸は水素原子間距離 (水素分子間距離 0.76 Å) を表していて、この値が大きくなると水素が解離している状態を表している。Fe 分散 SWCNH において H<sub>2</sub> 分子が Fe クラスタと C 原子の界面上に存在する ( $D'=0$ ) と固定し、水素分子と SWCNH 距離  $D$  を変化させたときの計算結果を図 4.8 に示す。界面上に存在する H<sub>2</sub> 分子は SWCNH に 1.2 Å 以内の距離まで接近すると、系の全エネルギーの変化量  $E$  がゼロより小さくなっていくことから水素分子は解離した方が安定となることがわかる。すなわち、SWCNH に近い H<sub>2</sub> 分子ほど水素スピルオーバーが起き易いことがわかる。また、SWCNH から 2.0 Å 以上離れた水素分子は系の全エネルギーの変化量  $E$  がゼロより大きくなっていくことから水素分子は乖離しないことがわかる。

次に Fe 分散 CNT において H<sub>2</sub> 分子が Fe クラスタと C 原子の界面上に存在する ( $D'=0$ ) と固定し、水素分子と CNT 距離  $D$  を変化させたときの計算結果を図 4.9 に示す。

図 4.9 では、界面上に存在する H<sub>2</sub> 分子は CNT に 1.1 Å の距離まで接近しても、変化量  $E$  が少ないことがわかる。よって、H<sub>2</sub> 分子をスピルオーバーさせるためには CNT 構造ではなく SWCNH 構造が効果的であると考えられる。

次に、Fe 分散 SWCNH において H<sub>2</sub> 分子が Fe クラスタとカーボンの界面上に存在する ( $D'=0$ ) とときの各  $D'$  における系の全エネルギーの変化量  $E$  の平均値を求めた。図 4.10 に示す。

図 4.10 から、Fe クラスタとカーボン界面上に存在する水素分子と SWCNH 間距離が 1.05 のときに最も系の全エネルギーの平均値が減少していることがわかる。すなわち水素スピルオーバーが最も起こりやすい水素分子と SWCNH 間距離は 1.05 Å であることがわかる。また、Fe クラスタとカーボンの界面上に存在している水素分子と SWCNH 間距離が 1.05 Å 以内の時、水素分子と SWCNH 間距離が小さければ小さいほど水素スピルオーバーが起こりやすくなることわかる。

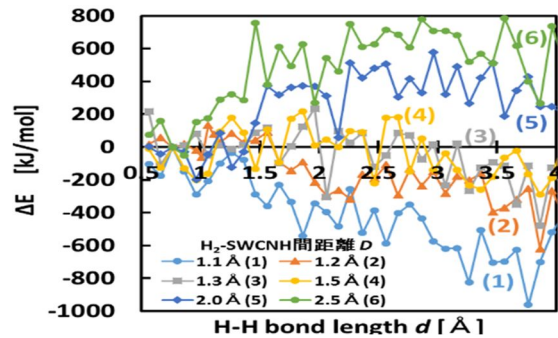


図 4.8 Fe クラスタと C 原子の界面上に存在する H<sub>2</sub> 分子が Fe 分散 SWCNH に解離吸着する時の全エネルギーの変化量

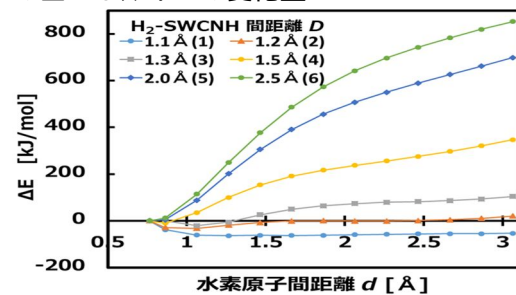


図 4.9 Fe クラスタと C 原子の界面上に存在する H<sub>2</sub> 分子が Fe 分散 CNT に解離吸着する時の全エネルギーの変化量

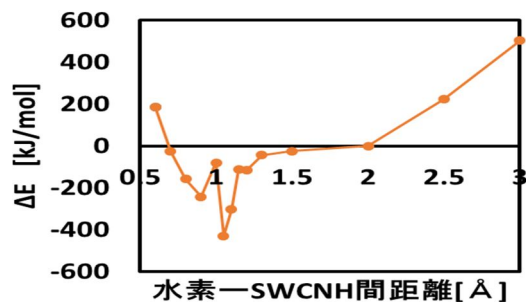


図 4.10 水素が Fe クラスタと C 原子の界面上に存在している時の系の全エネルギーの平均値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Hiroaki UENO, Noriaki SANO
2. 発表標題 Development of hydrogen storage material using metal-dispersed carbon nanohorn and elucidation of hydrogen storage thereon
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------