

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月29日現在

機関番号：52601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550195

研究課題名（和文） 低圧水素の選択的回収と水素同位体分離のためのカーボンアロイ開発

研究課題名（英文） Development of carbon alloy for selective recovery of hydrogen gas under low pressure and for hydrogen-isotope separation

研究代表者

阿久沢 昇 (AKUZAWA NOBORU)

東京工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：70042702

研究成果の概要（和文）：

アルカリ金属をドーブした炭素の77Kにおける水素吸着等温線を決定し、これらの材料の水素回収と水素同位体分離への応用展開を試みた。RbC24の組成を有するルビジウムドーブしたグラフォイル（膨張化黒鉛シート）は低圧水素ガスに対して大きな吸着能を有することが確認された。吸脱着速度が大きく可逆的であること、さらには被覆率50%での平衡水素圧が極めて低い（40Pa）ことからRbC24は低圧水素回収材として用いることができることを示した。

また多層カーボンナノチューブや熱処理温度1000℃、1500℃の石油コークスにカリウムをドーブしたKC10についてもその水素吸着等温線を決定した。これらの等温線から水素同位体分離係数を見積もったところ多層カーボンナノチューブから調製したKC10で最も大きな値が観測された。しかしながらこの試料の欠点としてくりかえし吸脱着サイクルによって水素吸着量が減少することが確認された。

研究成果の概要（英文）：

Hydrogen-sorption isotherms of alkali metal-doped carbons at 77 K were determined for promoting application of these materials as hydrogen-recovery and isotope-separation agent. The hydrogen-sorption behavior of rubidium-doped Grafoil, with composition of RbC24, showed high sorption ability against hydrogen at low pressure. Taking into account the fact that sorption-desorption was fast and reversible, and the equilibrium pressure at half coverage was very low, i.e. 40 Pa, RbC24 prepared from Grafoil is promising as a recovery agent for hydrogen gas at low pressure. The hydrogen (H₂) / deuterium(D₂)-sorption isotherms of potassium-doped carbons with composition of KC10, prepared from multi wall carbon nanotube (MWCNT) and carbons derived from petroleum cokes with heat-treatment temperatures of 1000 and 1500°C, were also determined. Isotope separation coefficient was estimated from those isotherms. A very large isotope effect was found for KC10 prepared from MWCNT, compared with those prepared from carbons with heat-treatment temperatures of 1000 or 1500°C. However, a severe problem was found for KC10 (MWCNT) that repetition of the sorption-desorption cycles resulted in the decrease of the sorbed amount of H₂ and D₂.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：層状・層間化合物

1. 研究開始当初の背景

2008年7月に開催された洞爺湖サミットにおいて日本が提案したCO2排出量を2050年に世界で50%削減することが必要であるということが共通認識として各国から支持された。今後わが国は率先して脱化石燃料依存を強力に推進してゆく責務を負っている。その手法として最も有望視されているのが水素利用技術である

2. 研究の目的

結晶性の異なる炭素材料（MWCNT、石油コークスなど）を用いてアルカリ金属との化合物（以下カーボンアロイと総称）の水素吸収挙動を明らかにし、特に低圧水素回収及び高効率水素同位体分離を実現するための高性能カーボンアロイ開発をめざす。

3. 研究の方法

MWCNTと石油コークスからアルカリ金属（K, Rb, Cs）とのカーボンアロイを調製し、X線回折測定とラマン分光によってキャラクター化を行うと共に、水素及び重水素吸収アイソサームを決定する。

4. 研究成果

(1) RbC24の組成を有するルビジウムドーブしたグラフォイル（膨張化黒鉛シート）は低圧水素ガスに対して大きな吸着能を有することが確認された。吸脱着速度が大きく可逆的であること、さらには被覆率50%での平衡水素圧が極めて低い（40Pa）ことからRbC24は低圧水素回収材として用いることができることを示した。

Table 2 Equilibrium pressure at half coverage

sample	p_{eq}/Pa
RbC24 (graphite)	40
RbC24 (carbon nanotube)	260
Pd (273 K)	1280

(2) 石油コークスを1600°C、1700°C、1800°Cでそれぞれ熱処理して結晶性の異なる乱層構造炭素を調製した。これらのX線構造パラメータ（格子面間隔と結晶子の大きさ）を学振法によって決定した。これらの乱層構造炭素に真空下、300°Cで金属カリウム蒸気を接触させてドーピングを行った。ドーピング濃度を変化させてKC8~KC24の間の組成を有するカーボンアロイを調製した。これらのカーボンアロイをベリリウム窓付きサンプルホルダーに真空下で移送し、X線回折測定を行って構造を決定した。KC12のX線回折測定結果をまとめて図1に示した。黒鉛化したコークス（HTT-2600）ではステージ1と2が混在していることが確認されたが、熱処理温度が1800°Cや1700°Cのいわゆる乱層構造炭素ではステージ数が非整数の単一相からなることを明らかにした。

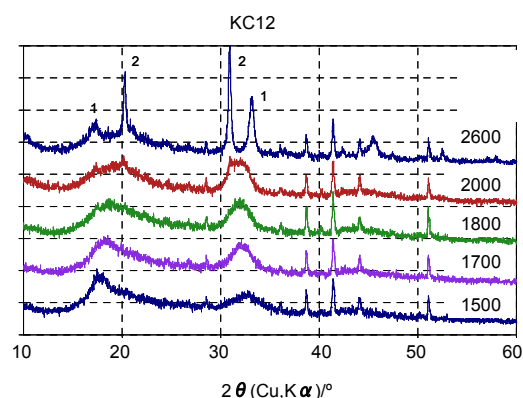


図1 熱処理温度の異なるセキユコークスから調製したKC12のX線回折測定結果

(3) KC12のH2吸着等温線を決定したところ、熱処理温度が2600°Cの石油コークスの場合には飽和水素吸着量は約0.5で、KC8-KC24

混合相モデルで予想される値と同じであった。H₂ 吸着量は図2にみられるように熱処理温度の低下と共に単調に増加した。これは乱層構造炭素から調製した KC12 では水素吸着に有効なナノスペースが多く存在することを示しており、X 線回折測定結果とあわせて考えれば非整数ステージ構造をとる場合には面内カリウム密度が低下していることを示している。

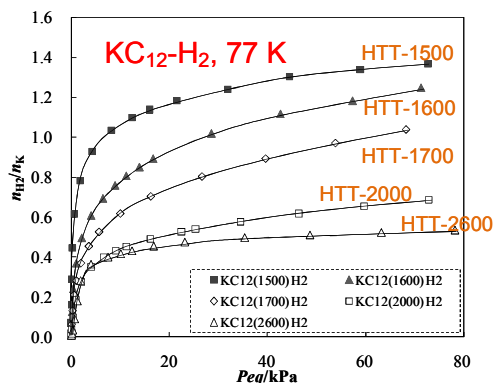


図2 熱処理温度の異なる石油コークスから調製した KC12 の水素吸着等温線

一方、図3の D₂ 吸着等温線では、熱処理温度が 2600°C の場合には H₂ 吸着挙動とほぼ同様であったが、2000°C、1700°Cへと低下すると共に高压側での D₂ 吸着量が増加する傾向を示した。さらに 1600°C、1500°C と熱処理温度低下にともなって高压側での吸着量が減少し、逆に低压側での吸着量が増加した。最終的に KC12(1700°C) が大きな H₂/D₂ 同位体効果を有することが見出された。

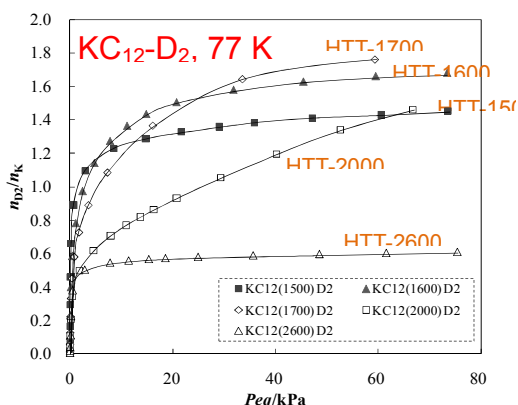


図3 熱処理温度の異なる石油コークスから調製した KC12 の重水素吸着等温線

(4) カリウムのかわりにルビジウムやセシウムを乱層構造炭素にドーピングしても同様に同位体効果が観測されることも確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Matsumoto, R, Nakajima, M, Takano, Y, Mizuguchi, Y, Akuzawa, N, Superconductive CaC₆ prepared from flexible graphite sheets, Solid State Communications、査読有、152、2012、767-770

② 阿久沢 昇、古茂田 朋寛、玉田 耕治、平山 貴啓、今川 博、アルミナ溶融塩電解に伴うカソード黒鉛の電気抵抗変化—電解温度の効果—、炭素、査読有、249、2011、191-194

[学会発表] (計1件)

① 梅田 礼二、阿久沢 昇、乱層構造炭素へのカリウムドーピングと水素吸着、第38回炭素材料学会年会、2011年11月29日、愛知県名古屋市

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿久沢 昇 (AKUZAWA NOBORU)
東京工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：70042702

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし