

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 1 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655068

研究課題名（和文） 活性炭表面に接着層を付し水素吸蔵量を飛躍的に伸ばす

研究課題名（英文） Increasing amount of hydrogen adsorption by adhesive layer on the activated carbon surface

研究代表者

齋藤 秀俊（HIDETOSHI SAITOH）

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：80250984

研究成果の概要（和文）： 水素を燃料とする燃料電池車や水素の燃焼によって走る水素車に搭載する水素を貯蔵するために、水素 6.5wt%の吸蔵能を有する吸蔵材料の開発が急がれている。水素吸蔵金属などではすでに 2wt%に達しているものの、それを凌駕する材料の出現に至っていない。

われわれは比表面積 2500 m²/g に及ぶスーパー活性炭を開発し、12 MPa の高圧水素下において吸蔵量を測定したが、室温では 0.6wt%を越すことがなかった。ところが 77K において同様な実験を行ったところ、吸蔵量がいっきに 6.5wt%を超えるようになった。さらに 1.1 nm のミクロ孔の容量が増加するに従い、吸蔵量が増えるという事実も見出した。1.1 nm のミクロ孔の容量と水素吸蔵量とを比較した結果、水素が液化していることを示す計算結果を得た。液化することによって水素吸蔵量がジャンプアップする事実にとり着いた。同様に二酸化炭素の吸着特性についても確認したところ、1.25MPa において 0.7g/g の二酸化炭素吸蔵量を示した。

あらかじめ水を吸着した活性炭では、気体吸着において乾燥したそれに比較して落ちることがわかった。

研究成果の概要（英文）： Development of the activated carbon that has an ability of the absorption of hydrogen of >6.5 wt% is hurried to reserve hydrogen on the vehicles which moves with hydrogen fuel. Although the hydrogen absorption amount is reached to 2wt% using the metal alloy, the new materials which is more excellent than such metal alloy does not appear.

We developed super-activated carbon with a surface area of > 2500 m²/g. Although the hydrogen absorption ability is only 0.6 wt% under 12 MPa at room temperature, it increased to 6.5 wt% under 4 MPa at room temperature. In addition, the amount of hydrogen absorption increased with increasing the total volume of 1.1 nm-micro pore. The relationship between the total volume of 1.1 nm-micro pore and the amount of hydrogen absorption suggested that hydrogen condensed in the micro pore. That is, the amount of hydrogen absorption jump up with liquefaction. Furthermore, the activated carbon developed in this study indicated carbon dioxide absorption with an amount of 0.7g/g under 1.25 MPa at room temperature.

The ability of hydrogen and carbon dioxide absorption of the activated carbon with surface water is lower than that of the activated carbon without surface water.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,600,000 | 0 | 2,600,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 180,000 | 3,380,000 |

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：比表面積 水 水素吸蔵 活性炭 高圧水素

1. 研究開始当初の背景

水素を燃料とする燃料電池車や水素の燃焼によって走る水素車に搭載する水素を貯蔵するために、水素 6.5wt%の吸蔵能を有する吸蔵材料の開発が急がれている。水素吸蔵金属などではすでに 2wt%に達しているものの、それを凌駕する材料の出現に至っていない。過去にカーボンナノチューブが 10wt%の水素を吸蔵したという報告もあったが、物理吸着の理論的立場からは懐疑的である。現在では 1wt%程度の吸着量が報告されている。

われわれは比表面積 2500 m²/g に及ぶスーパー活性炭を開発し、12 MPa の高圧水素下において吸蔵量を測定したが、室温では 0.6wt%を越すことがなかった。ところが 77K において同様な実験を行ったところ、吸蔵量がいきなり 4wt%を超えるようになった。さらに 1.1 nm のマイクロ孔の容量が増加するに従い、吸蔵量が増えるという事実も見出した。1.1 nm のマイクロ孔の容量と水素吸蔵量とを比較した結果、水素が液化していることを示す計算結果がでた。液化のように凝集することによって水素吸蔵量がジャンプアップするという発想にたどり着いた。

2. 研究の目的

凝集しやすい適切なマイクロ孔を形成し、その容積を大きくすることで水素吸蔵量を飛

躍的に伸ばすことにした。さらに、室温にて吸蔵量を増大するには、水素水溶液にすればよい。水溶液を接着層＝のりととらえ、これが正しいことを明らかにすることを目的とした。さらに、確認実験として比較的水に溶解しやすい二酸化炭素の吸着も行った。水の存在により水素が吸着しなかった場合には二酸化炭素で接着層の重要性を確認する。

3. 研究の方法

新潟県産の稲の脱穀過程により発生する籾殻を出発原料として用いている。典型的な籾殻には、水分(8wt%)、セルロース(32wt%)、ヘミセルロース(16wt%)、リグニン(20wt%)、シリカ(17wt%)などが含まれている。セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの有機成分を炭化し、他の成分を除去することによって活性炭を合成する。

炭化作業を示す。籾殻を 400℃から 700℃までの任意の温度にて仮焼きして、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの有機成分を炭化する。さらに水分を除去する。この作業には籾殻に直接着火し、自身の燃焼反応を利用する。完全に焼けないのは、含まれているシリカによって燃焼から免れる有機物があるからだ。さらに、炭化の際の黒鉛化度もこのときの炭化条件に大きく依存する。炭化された籾殻炭は賦活により活性炭とな

る。籾殻炭と水酸化カリウム(KOH)を適切な重量比で混合し、850℃、2h、半密閉大気雰囲気下の条件で調製し、活性炭を作製する。この作業により、活性炭のa面が優先的にエッチングされて、nmオーダーの微細な孔が多数形成される。この孔のことをマイクロ孔という。

一方、稲以外の植物からセルロースを抽出し、残渣として発生するリグニンも出発原料として用いている。典型的なリグニンは粉の状態で供給される。それを400℃で3時間仮焼きして炭化処理する。

炭化されたリグニン炭は賦活により活性炭となる。籾殻炭と水酸化カリウム(KOH)を適切な重量比で混合し、850℃、2h、半密閉大気雰囲気下の条件で調製し、活性炭を作製する。

作製した活性炭について、高精度比表面積・細孔径分布測定装置(日本ベル製、BELSORP-max)にて、比表面積を窒素 BET 吸着法、直径2nm以下のマイクロ孔の細孔径分布をMP法により評価した。

水素吸蔵量については、カーボン用水素吸蔵量測定装置(レスカ製)にて評価した。測定温度は室温ならびに77Kとして、水素圧力12MPaまでの範囲で吸蔵量を測定した。通常の測定では試料を試料管に0.5g詰めたと、ターボ分子ポンプで真空引きしながら150℃程度で加熱し乾燥させる。その後乾燥試料として水素吸蔵量を測定する。さらに本研究では本装置に活性炭に水分が吸着した状態で水素吸蔵量が測定できるようにした測定アタッチメントを新たに考案して装着した。

二酸化炭素吸蔵量については、自作の加圧装置を利用することで評価した。まず活性炭を純水に混入し、その中にCO₂を加圧して吹き込む方式を選択した。水中における吸着量を算出した。次に多孔質炭素材料0.5gを密閉加圧容器内に充填し、真空加熱10Pa、120℃、1時間で脱ガスを行った。その後CO₂を容器内に1.25MPa加圧導入し、多孔質炭素材料の有無による容器内の圧力の経時変

化を測定し、吸着量を算出した。

4. 研究成果

図1に今回得られた籾殻を出発原料とした活性炭の典型的なマイクロ孔径分布を示す。AC1は比表面積1800m²/g、AC2は比表面積2200m²/g、AC3は比表面積2500m²/g程度の値のときに得られる試料のマイクロ孔径分布を示している。細孔直径0.6nm、1.2nm、1.5nmの値で容積が大きくなっており、AC1とAC2では0.6nmと1.2nmの孔が形成されているだけで、しかもAC1では全体の容積が小さい。その一方でAC3では細孔直径1.5nmの孔が形成されていること、各大きさの細孔の容積が十分大きいことがわかる。

77Kにおける水素吸蔵量を評価した。その結果を図2に示す。AC1では1-2Pa程度の圧力範囲で0.89wt%の吸蔵しか得られなかったのに対し、AC2では3MPa付近で4wt%、AC3では9MPa付近で9wt%もの水素吸蔵が得られた。AC1とAC2の差は0.6nmと1.2nmのマイクロ孔の容積だけが異なるので、容積効果が得られたものと考えられる。一方、AC2とAC3の差は1.5nmの孔の存在の有無であるから、1.5nmの孔も低温における水素吸蔵に十分寄与することがほぼ証明できた。これまでの研究では1.5nmの大きさのマイクロ孔を積極的に利用していなかったため、これが本研究における典型的な成果になった。

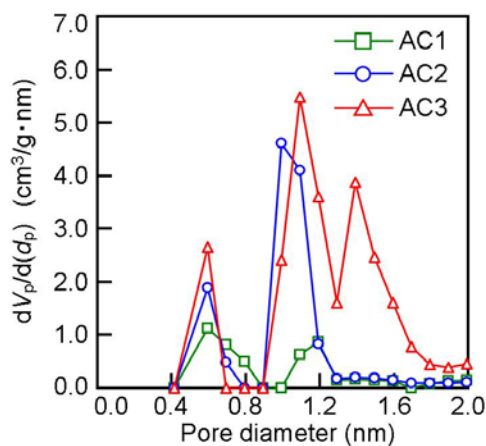


図1 AC1からAC3までの試料のマイクロ孔径分布

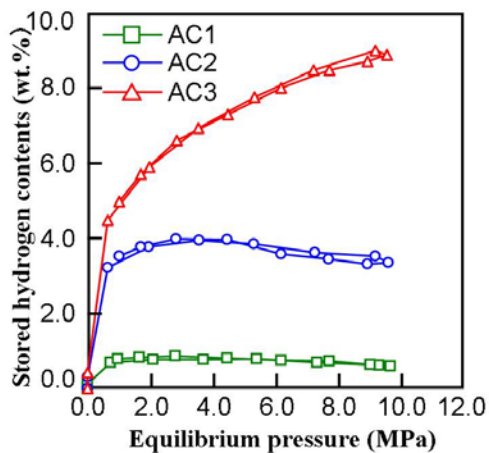


図2 AC1からAC3までの77Kにおける試料の水素吸蔵特性

続いて、図3に今回得られたリグニンを出発原料とした活性炭の典型的なマイクロ孔径分布を示す。AC4は比表面積1000 m²/g、AC5は比表面積1700 m²/g、AC6は比表面積2300 m²/g程度の値のときに得られる試料のマイクロ孔径分布を示している。細孔直径0.6 nm、0.8 nm、1.0 nm、1.2 nm、1.6 nmの値付近で容積が大きくなっており、米粉を出発原料としたときに比べてマイクロ孔の大きさがまちまちであることがわかる。AC4では0.6 nmと1.2 nmの孔が形成されているだけで、しかも全体の容積が小さい。AC5では細孔直径0.8 nmと1.2 nmの孔が特異的に成長している。AC6では1.0-1.2 nmの大きさの細孔の容積が十分大きいことがわかる。

77Kにおける水素吸蔵量を評価した。その結果を図4に示す。AC5では6.3 MPaの圧力で4.5wt%の吸蔵が得られて、AC6では11MPa付近で6.9wt%の水素吸蔵が得られた。米粉を出発とした活性炭AC3と比較すると、細孔ごとの容積には大きな差がなく、差はやはり1.5 nmの孔の存在の有無であるから、1.5 nmの孔も低温における水素吸蔵に十分寄与することがこちらでも証明できた。

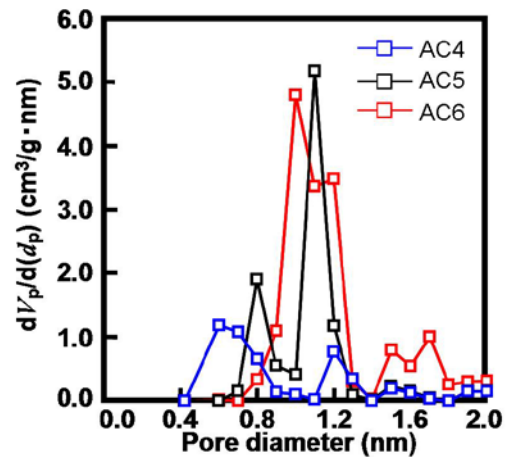


図3 AC4からAC6までの試料のマイクロ孔径分布

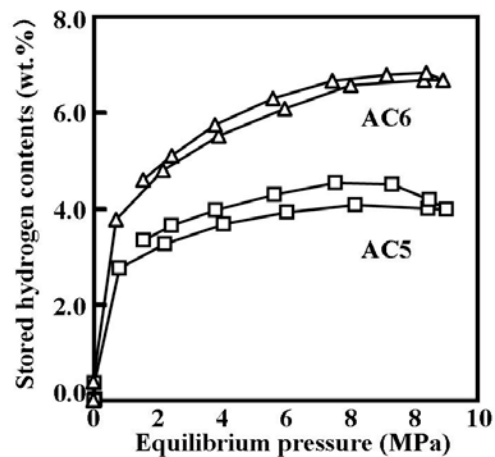


図4 AC5とAC6の77Kにおける試料の水素吸蔵特性

以上の結果は、すべて乾燥活性炭における水素吸蔵特性であった。本研究では本装置に活性炭に水分が吸着した状態で水素吸蔵量が測定できるようにした測定アタッチメントを新たに考案して装着した。乾燥工程をいれずに測定すると、途中の水分の脱出をきちんと測定することができず、誤差の影響が大となること、室温における水素吸蔵量は0.5wt%程度にとどまるということがわかった。

水素による検討は困難を極めたため、確認実験として比較的水に溶けやすい二酸化炭素の吸着実験を行った。二酸化炭素で接着層

の重要性を確認した。

まず、水中に分散した 0.5 g の活性炭による二酸化炭素吸着を確認した。その結果、水による吸収分を除外した値で二酸化炭素吸着は 162 mg/g(1.25 MPa)となった。実験前に細孔に貯留した空気を除き再度吸着実験を行ったところ、24-122 mg/g となり、細孔に水が浸入することでむしろ二酸化炭素の吸着が阻害されることがわかった。

次に 0.5 g の活性炭を密閉加圧容器内に充填し、真空にしたあと容器内に 1.25 MPa 加圧導入し、活性炭の有無による容器内の圧力の経時変化を測定し、吸着量を算出した。この状態では活性炭に吸着した水分が十分に抜けていない。その結果 418 -436 mg/g の吸着量が得られた。

さらに、0.5 g の活性炭を密閉加圧容器内に充填し、真空加熱 10 Pa, 120°C, 1 時間で脱水を行った。その後二酸化炭素を容器内に 1.25 MPa 加圧導入し、多孔質炭素材料の有無による容器内の圧力の経時変化を測定し、吸着量を算出した。その結果、籾殻を出発原料にした活性炭を利用した場合、583 mg/g、リグニンを出発原料とした活性炭を利用した場合、695 mg/g の二酸化炭素吸着が確認できた。

以上の結果より、水を接着層としてガス吸着を促進する発想は少なくとも二酸化炭素では成り立たないことがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Ikumi Toda, Tomokazu Takahata, Hiroki Ono, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Gas Activation on Carbon Material with Cell Geometry Using Microwave Heating, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, in press.
2. Hiroe Tanaka, Ikumi Toda, Hayato Maruyama, Hiroki Ono, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Yoshihisa Tanaka, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh,

Effect of cooling rate of KOH activation process on activated carbons, *Transactions of the Materials Reserch Society of Japan* **37**[1] (2012) 57-60.

3. Hiroki Aksaka, Tomokazu Takahata, Ikumi Toda, Hiroki Ono, Shigeo Ohshio, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Hydrogen Storage Ability of Porous Carbon Material Fabricated from Coffee Bean Wastes, *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) 580-586.
4. Hiroki Ono, Hiroki Akasaka, Ikumi Toda, Hiroe Tanaka, Takuhiro Watanabe, Satoshi Ooki, Yoshihisa Tanaka, Fujio Takada, Shigeo Ohshio, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Effect of Chemical Species in Alkali Agents on Pore Structure at Activated Carbon of Rice Husks, *Transactions of the Materials Reserch Society of Japan* **36**[4] (2011) 593-597.

[学会発表] (計 5 件)

1. Ikumi Toda, Hiroe Toda, Takuhiro Watanabe, Taka-aki Tsuchiya, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Satoshi Ooki, Yoshihisa Tanaka, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Effect of Meso-pore Structure of Activated Carbons on Hydrogen Storage Ability, Abstract of 21th Materials Reserch Society-Japan Academic Symposium, pp91(N-P22-G), 2011, Yokohama Opening Plaza, Japan.
2. Taka-aki Tsuchiya, Takumi Yamada, Ikumi Toda, Takuhiro Watanabe, Hisashi Yoshioka, Hiroe Tanaka, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Satoshi Ooki, Yoshihisa Tanaka, Fujio Takada, Syuji Himeno, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Evaluation of Gases Adsorption on Activated Carbon Materials in Water, Abstract of 21th Materials Reserch Society-Japan Academic Symposium, pp90(N-P19-M), 2011, Yokohama Opening Plaza, Japan.

3. Ikumi Toda, Hiroe Toda, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Syuji Himeno, Manami Nakaishi, Hidetoshi Saitoh, Hydrogen Storage Property of Activated Carbon Fabricated with Lignins, Abstract of 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), pp134(GP-46) 2012, Nagaoka University of Technology, Japan.
4. Xiaolong Zhou, Ikumi Toda, Hiroki Akasaka, Shigeo Ohshio, Hidetoshi Saitoh, Surface Change of Boron-Doped Amorphous Carbon Films, Abstract of 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), pp135(GP-47) 2012, Nagaoka University of Technology.
5. Hiroe Toda, Ikumi Toda, Hiroki Tanikawa, Tomokazu Takahata, Shigeo Ohshio, Hiroki Akasaka, Syuji Himeno, Satoshi Ooki, Yoshihisa Tanaka, Toshinori Kokubu, Hidetoshi Saitoh, Effect of Flow Channel in Steam Activated Carbon Material from Coffee Bean Wastes on Specific Surface Area, Abstract of 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka(IGCN), pp99(GP-11) 2012, Nagaoka University of Technology.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://hts.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 秀俊 (SAITOH HIDETOSHI)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号：80250984

(2)研究分担者

赤坂 大樹 (AKASAKA HIROKI)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：80500983
大塩 茂夫 (OHSHIO SHIGEO)