

## 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 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360394

研究課題名（和文） ナノカーボン内における水素吸蔵合金の生成およびその水素吸収・分離特性評価

研究課題名（英文） Synthesis of hydrogen absorbing alloy in nanocarbons and evaluation of their properties for hydrogen absorption and separation

研究代表者

佐野 紀彰（SANO NORIAKI）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70295749

研究成果の概要（和文）：

ガス導入アーク放電法により合成した Pd-Ni 合金内包単層カーボンナノホーン（SWCNH）による高圧水素吸蔵実験を磁気浮遊天秤を使用して行なった。Pd-Ni 合金内包 SWCNH は Pd-Ni 合金のみの場合や SWCNH のみの場合よりも多くの水素を吸蔵できることがわかった。この理由として、スピルオーバー効果と呼ばれる Pd-Ni 表面における水素の触媒効果による解離により生じる水素原子の炭素中の拡散によって、SWCNH 内部の Pd-Ni 合金に水素が到達・吸蔵が起こることによると考えられる。水素の吸蔵量が多い理由は、その効果で生成した水素原子の一部が SWCNH の炭素部分に残留していると考えられる。Pd-Ni 合金内包 SWCNH を 350℃ で酸素中加熱処理をし、SWCNH の炭素部分に細孔を開けた。その結果、水素吸蔵速度は顕著に増加した。

研究成果の概要（英文）：

The high pressure absorption of H<sub>2</sub> by single-walled carbon nanohorns including Pd-Ni alloy nanoparticles prepared by a gas-injected arc-in-water method was measured by a magnetic suspension balance. It was found that the amount of H<sub>2</sub> absorbed by Pd-Ni alloy particles in Pd-Ni/SWCNHs was significantly larger than that absorbed by ordinal Pd-Ni alloys and pure-carbon SWCNHs of the equivalent mass. It can be speculated that this large amount of H<sub>2</sub> absorbed by Pd-Ni/SWCNHs is due to spill-over effect of H<sub>2</sub> by which H<sub>2</sub> is catalytically dissociated at the alloy surfaces, and the dissociative H would diffuse through the carbonaceous part of SWCNHs to reach the Pd-Ni nanoparticles dispersing therein. Some portion of dissociative H would remain in carbonaceous parts. A mild oxidation treatment was conducted on Pd-Ni/SWCNHs in O<sub>2</sub> at 350 °C to generate micropore channels in the carbonaceous parts of Pd-Ni/SWCNHs, resulting that the H<sub>2</sub> absorption rate was drastically enhanced.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：触媒・資源化学プロセス

科研費の分科・細目：エネルギー変換プロセス

キーワード：カーボンナノホーン、カーボンナノチューブ、アーク放電、水素吸蔵、吸着

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブなどのナノカーボンと呼ばれる炭素系ナノ材料の内、単層カーボンナノホーンはその特異な構造から、水素吸蔵材料や触媒担体などの様々な応用に期待が寄せられていた。申請者らは、2001年に Nature に発表した水中アーク法[Sano et al, Nature 414, 506-507 (2001)]を発展させて独自のカーボンナノホーン合成法を発明・開発し、科学研究助成金（若手 A、平成 17-19 年）による研究活動等により、低コストでカーボンナノホーンの大量合成を行うことが可能となった。

申請者らはカーボンナノホーンの応用として燃料電池内触媒担体やセンサー（ガスセンサー、液中特定成分の検出用センサー）への利用に関する研究を進め、成果を挙げてきた。一般に、カーボンナノホーンは、燃料電池内触媒担体としては優秀な性能を有することが知られている。その理由は、角状のナノ構造が金属触媒粒子の合一を防止し、金属触媒を安定にナノ分散させて保持する働きをするからである。

しかしながら、カーボンナノホーンはガス燃料吸蔵剤としてはメタンを良く吸蔵するが、水素の吸蔵剤として優秀であるという報告はなかった。ただし、カーボンナノホーンにガスを有効に吸蔵させるために、その構造に微細孔を付加することによりガス吸蔵の性能を向上させることができることが知られていた。高圧下で細孔からガス分子がナノホーン内に進入するからである。また、カーボンナノホーン内にその細孔からフラーレンやカーボン以外の成分を注入し、特定物質を角状の構造内に含むカーボンナノホーンを作製することが可能であることが報告されていた。

カーボンナノチューブやナノホーンに水素吸蔵合金を複合させれば特異な水素吸蔵特性を示すと期待できた。水素吸蔵合金には当時から様々な種類が知られていた。例えば、 $\text{LaNi}_5$  やマグネシウム系水素吸蔵合金である。

希土類系の場合は室温で水素の吸収、放出ができることが利点であり、また、マグネシウム系合金の場合は使用条件が高温となるが軽量であることが利点である。また、コストは高いが安全に室温で実験するには Pd-Ni 合金を使用することができるとことがわかっていった。

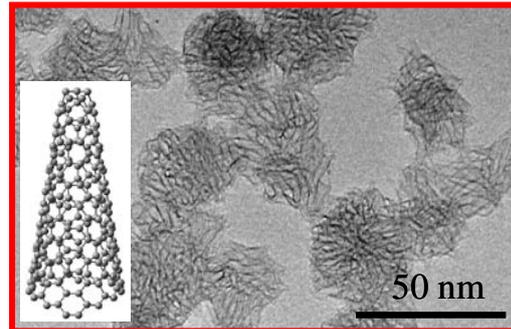


Fig. 1 CNHsのTEM画像と分子モデル

## 2. 研究の目的

本研究では、細孔を有するナノカーボン（カーボンナノホーンやカーボンナノチューブ）に水素吸蔵合金を内包させる。同方法により、水素吸蔵合金粒子が安定にナノレベルの大きさに保持されることになるので、高い水素吸収・放出速度を安定して示す新規な水素吸蔵材料の創製となる。

本研究は、ナノカーボンの特異な構造を利用して、水素吸蔵合金をナノ～数十ナノの範囲の細かい粒子状に保つようにすることにより、安定的に高い水素吸収速度・分離速度を有する新規な複合材料を創製するものである。

## 3. 研究の方法

(1) カーボンナノホーンの合成および細孔の付与

カーボンナノホーンをガス導入水中アーク法により合成する。電極の寸法・形状を Fig. 2 に示す。下端に穴を開けたグラファイトカソードの中に棒上アノードを挿入し、その先端でアークプラズマを起こす。これらの電極は水に沈めておく。カソードは固定し、アノ

ードを一定速度で上昇させる。カソード上部には窒素を導入するための穴があり、連続的に窒素を供給する。SWCNH は窒素流によってカソード内で生成し、結果的に水に浮遊する。

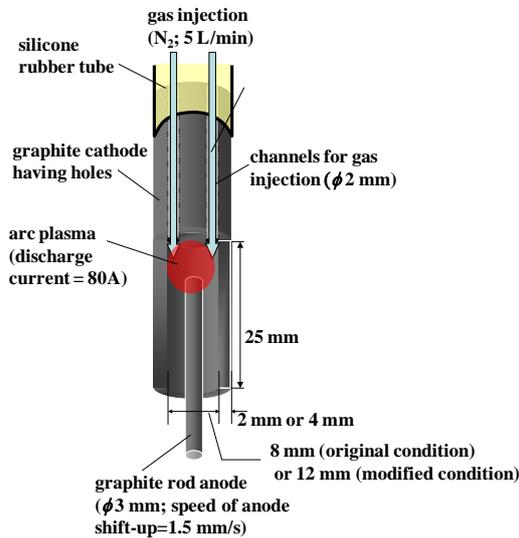


Fig. 2 水中アーク放電法におけるグラファイト電極の形状、寸法

その生成した SWCNH に細孔の付与を緩やかな酸化処理によって行う。本研究では、300~600°C の酸素内でナノカーボンを加熱することにより開孔を行う。温度が過度に高い、もしくは、酸化時間が長すぎるとナノカーボンの構造は破壊されてしまう。しがたって、温度と酸化時間を最適化する必要がある。本研究では、同法で得られるカーボンナノホーンへの開孔条件について検討を行った。開孔によりカーボンナノホーンの粉末の比表面積が顕著に大きくなるので、開孔の状態を窒素 BET 吸着による比表面積の測定により開孔の状態を評価した。

#### (2) 金属と単層カーボンナノチューブの同時加熱による構造変化に関する検討

両端が開孔した単層カーボンナノチューブに金属を内包させるために、本研究では単

層カーボンナノチューブと Pd 等の水素と反応性のある金属を同時に加熱し、蒸発する Pd が単層カーボンの中に入るか単層カーボンナノチューブの構造に変化をもたらすかを調べた。窒素中（大気圧）中で抵抗加熱により炭素棒を 1600°C に昇温する装置を作製し、その炭素棒に穴をあけてその穴に単層カーボンナノチューブを Pd を混ぜて詰めた。1600°C に昇温して所定の時間加熱した後に、処理後の単層カーボンナノチューブを構造を透過電子顕微鏡 (TEM) によって観察した。

#### (3) Pd-Ni 合金ナノ粒子を内包した単層カーボンナノホーン (SWCNH) の合成

Pd と Ni の混合粉（炭素粉も混ぜる）をガス導入アーク放電法の装置内のアノード電極にいれ（直径 3mm のグラファイト棒でできたアノードの軸にそって直径 1mm の穴を開けて、そこに混合粉を詰める）、放電して生成物を得た。もしくは、Pd と Ni のワイヤをアノード穴にいれた。生成物中に Pd-Ni 合金は水素吸蔵合金である。混合粉の混合比やワイヤ径を変えて実験を行い、その生成物中金属含有率、金属組成、炭素構造、等について分析を行なった。分析は EDX、XRD、TEM、ラマン分光、等を用いて行なった。

#### (4) 生成物の水素吸蔵合金性能評価

Pd-Ni 合金含有 SWCNH の水素吸蔵特性を磁気浮遊天秤を用いて行なった。測定条件は、40°C、1.2 MPa の純粋な水素雰囲気とし、300 分間の生成物重量変化を追跡した。

### 4. 研究成果

#### (1) カーボンナノホーン of 合成および細孔の付与

試料名称は酸素濃度、酸化温度、酸化時間を示している。各酸化条件下における燃焼率

(burn off) を Table 1 と Fig. 3 に示す。Table. 1 に見られるように、同一の酸化条件でも燃焼率に大きくばらつきが見られた。また酸素存在下では試料の燃焼が激しく、burn off の制御が非常に困難であることから、以降の処理においては大気存在下における加熱酸化処理を主として実行した。各酸化条件における burn off と細孔特性を Table 1 に、burn off と  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  の関係を Fig. 3 に示す。細孔特性は酸素濃度や酸化時間に依らず、burn off が大きいほど良い細孔特性を示すことが分かった。また、burn off 50 % 以上では細孔特性が減少することから、burn off 40 % 付近が最適値であることが分かった。以上より、ガス導入水中アークプラズマ法で合成した CNHs には、多くの不純物（アモルファス分）が混入していると推測された。

Table 1 SWCNH に細孔付与するときの酸化処理の条件

sample	burn off [%]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{micro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
as-grown	0.0	225	0.02
O <sub>2</sub> -693K	9.8	407	0.11
O <sub>2</sub> -773K	27.0	766	0.23
Air-773K	38.1	997	0.35
Air-773K	27.8	839	0.29
Air-773K	32.6	960	0.34
Air-773K	48.0	923	0.28
Air-773K	68.4	362	0.11

(2) 金属と単層カーボンナノチューブの同時加熱による構造変化に関する検討

結果として、端が開いた単層カーボンナノチューブと Pd の同時加熱によってカーボンナノチューブに Pd が内包されることはほとんど起こらなかった。しかしながら、適当な条件のもとでこの同時加熱の方法によって単層カーボンナノチューブが SWCNH に構造変

化することが TEM 観察によって発見された。TEM 観察の結果の一部を Fig. 4 に示す。

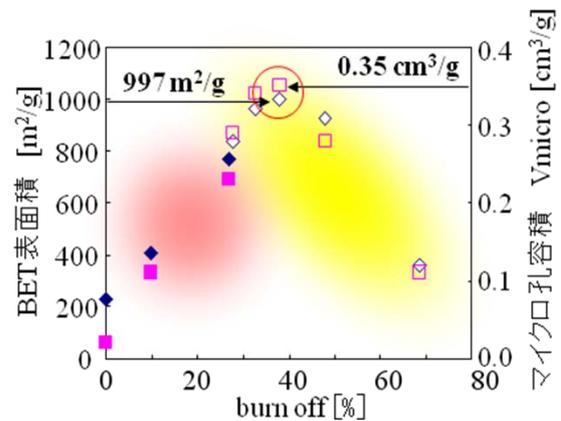


Fig. 3 ガス導入水中アーク放電法で合成した SWCNH の BET 表面積および細孔容積と酸化処理条件との関係

ここでは、1 分の時間レンジで 1600°C に加熱したときに最初はまっすぐだった単層カーボンナノチューブが曲がり始めて分断されてゆき、さらに構造が変化していった SWCNH の形状が変わったことが確認された。

この研究で実証された 1600°C で SWCNH を合成する方法は、SWCNH が 5000°C 程度の高温でないと合成することができなかった従来の種々の方法と比較して圧倒的に低温で合成することができる点が画期的である。ただし、収率が現段階ではまだ極めて低い段階であるので、今後反応条件の最適化が必要である。また、高価な Pd を使用せずに他の金属種でも同様の効果があるかどうかを検討する必要もある。

(3) bPd-Ni 合金ナノ粒子を内包した単層カーボンナノホーン (SWCNH) の合成

ガス導入アーク放電法で用いるグラファイトアノードの中心にそって穴を開けて Pd, Ni, C の混合粉を詰めて SWCNH を合成すると、Pd-Ni 合金ナノ粒子を内包する SWCNH が得られることがわかった。

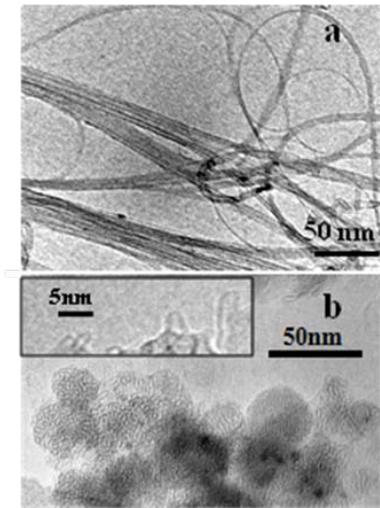


Fig. 4 単層カーボンナノチューブ(a)とPdとの同時加熱で合成したSWCNH(b).

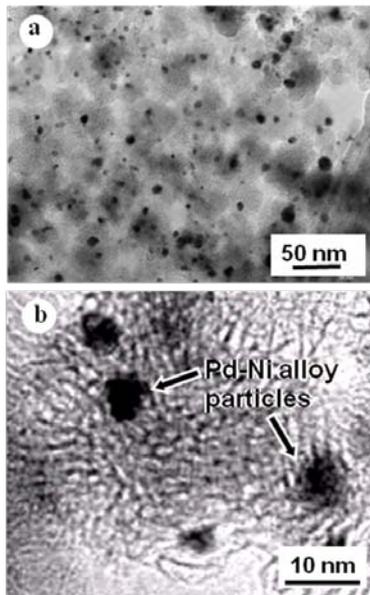


Fig. 5 ガス導入水中アーク放電法で合成したPd-Ni合金ナノ粒子内包SWCNHのTEM像

合成したSWCNHの内部に存在する合金ナノ粒子のNi/Pd比が、放電前の最初のNi/Pd比と一致しないことがEDXの分析結果からわかった。EDXの分析結果をFig. 6に示す。合成したSWCNHの内部に存在するNi/Pd比は初期Ni/Pd比に依存し、初期Ni/Pd比が0.2よりも小さい場合は生成物ないにNiが濃縮される傾向があり、初期Ni/Pd比が0.2よりも大きい場合は生成物内にPdが濃縮される傾向

があることがわかった。この情報は、ガス導入アーク放電法によってさまざまな機能性合金ナノ粒子を含むSWCNHを合成するときに、希望する合金組成を得るために有用である。

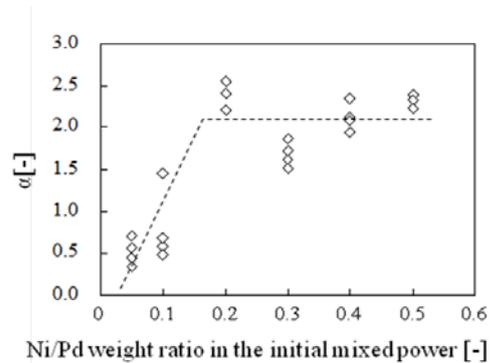


Fig. 6 ガス導入水中アーク放電法で合成したPd-Ni合金ナノ粒子のPd/Ni比(α)に及ぼす初期Ni/Pd比の影響

#### (4) 生成物の水素吸蔵合金性能評価

本研究で合成したPd-Ni合金ナノ粒子内包SWCNHの水素吸蔵特性を測定した結果をFig. 7に示す。ここでは、Pdワイヤ(径0.3mm)とNiワイヤ(径0.3mmと0.2mmの2種類)をグラファイトアノードの軸に穴を開けてそこにを入れてアーク放電をして生成物を得た。結果をみると、Pd-Ni合金ナノ粒子を内包したSWCNHは炭素のみでできたSWCNHよりも水素を多く吸蔵することがわかる。Niワイヤや径は0.2mmの場合よりも0.3mmの場合の方が水素の吸蔵量は多かった。

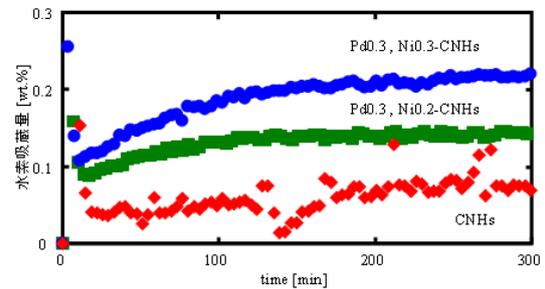


Fig. 7 ガス導入水中アーク放電法で合成したPd-Ni合金ナノ粒子内包SWCNHの、磁気浮遊天秤による水素吸蔵量の経時変化: Niワイヤ径の影響

本研究では、酸化処理によってPd-Ni合金ナノ粒子内包SWCNHの炭素部分に細孔を開けて水素吸蔵量を増加させることを目的とする検討を行なった。その結果をFig. 8に示す。ここでは、酸化処理により炭素が42%残して焼失している。この図より、水素吸蔵量が酸化処理により顕著に増加していることがわかる。また、測定開始時から既に水素吸蔵量が飽和に達するという、極めて大きな吸蔵速度を示すことが同図によりわかる。

Pd-Ni合金に吸蔵された水素の量を計算すると、酸化処理がある場合でも無い場合でも水素吸蔵量はPd-Ni合金単独の場合よりも大きいことがわかった。このような結果が得られた理由として、この理由として、スピルオーバー効果と呼ばれるPd-Ni表面における水素の触媒効果による解離により生じる水素原子の炭素中の拡散によって、SWCNH内部のPd-Ni合金に水素が到達・吸蔵が起こることによって考えられる。水素の吸蔵量が多い理由は、その効果で生成した水素原子の一部がSWCNHの炭素部分に残留しているからであると考えられる。

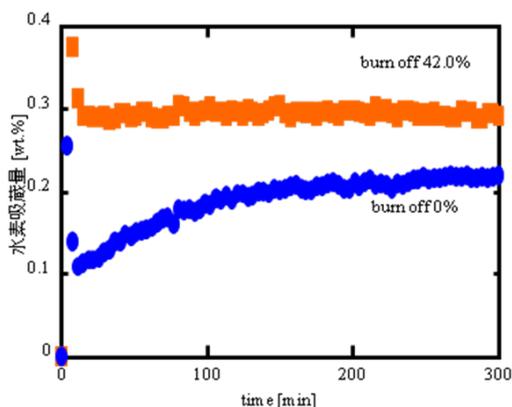


Fig. 8 ガス導入水中アーク放電法で合成したPd-Ni合金ナノ粒子内包SWCNHの、磁気浮遊天秤による水素吸蔵量の経時変化：酸化処理の効果の検証

本研究で合成した水素吸蔵合金内包SWCNHでは、水素吸蔵合金ナノ粒子が炭素壁で仕切

られており、粒子の合一や散逸が防止されている。今回はPd-Ni合金を使用した。将来は、より性能の高い合金や低コストの合金を使用した検討が必要とされる。

#### 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 9 件)

1. N. Sano, O. Kawanami, H. Tamon, Synthesis of single and multi unit-wall MgB2 nanotubes by arc plasma in inert liquid via self-curling mechanism, J. Appl. Phys. 109, 034302 (2011). 査読有
2. N. Sano, T. Suzuki, K. Hirano, Y. Akita, H. Tamon, Influence of arc duration time on the synthesis of carbon nanohorns by a gas-injected arc-in-water system: application to polymer electrolyte fuel cell electrodes, Plasma Sources Sci. Technol. 20 (2011) 034002 (8pp) 査読有
3. N. Sano, Y. Akita, H. Tamon, Effects of synthesis conditions on the structural features and methane adsorption properties of single-walled carbon nanohorns prepared by a gas-injected arc-in-water method, J. Appl. Phys. 109, 124305-1-9 (2011). 査読有
4. N. Sano, T. Ishii, H. Tamon, Transformation from single-walled carbon nanotubes to nanohorns by simple heating with Pd at 1600°C. Carbon, 49, 3698-3704 (2011). 査読有
5. C. Poonjarernsilp, N. Sano, T. Charinpanitkul, H. Mori, T. Kikuchi, H. Tamon, Single-step synthesis and characterization of single-walled carbon nanohorns hybridized with Pd nanoparticles using N<sub>2</sub> gas-injected

- arc-in-water method, Carbon, 49, 4920-4927 (2011). 査読有
6. 佐野 紀彰, 液中放電プラズマによるナノマテリアル合成, 電気学会誌, 131(2), 84-87 (2011). 査読無
  7. 佐野紀彰 液体中アーク放電を用いたカーボンナノ材料の合成, 高温学会誌, 36(4) 178-184 (2010). 査読無
  8. C. Poonjarernsilp, N. Sano, H. Tamon, T. Charinpanitkul, A model of reaction field in gas-injected arc-in-water method to synthesize single-walled carbon nanohorns: Influence of water temperature, J. Appl. Phys., **106**, 104315 (2009). 査読有
  9. 佐野紀彰, 小特集 極低温環境下でのプラズマ研究の新展開 5. 低温液体中のプラズマ反応場を利用したナノマテリアル合成, プラズマ核融合学会誌, 85(8), 532-538 (2009). 査読無
- [学会発表] (計 18 件)
1. N. Sano, H. Tamon, Creative Synthesis of Non-Carbon Nanotubes by Submerged Arc Plasma, The 16<sup>th</sup> Asica Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Singapore 21-24 Feb), paper ID = 205(2012).
  2. 佐野紀彰, 石井大河, 谷口幸助, 田門肇, ガス導入水中アーク法によるPd-Ni含有カーボンナノホーンの合成, 化学工学3支部合同福井大会 (ホテルフジタ福井 12月9日), A217 (2011).
  3. 谷口幸助, 佐野紀彰, 田門肇, ガス導入水中アーク法によるPd-Ni合金含有カーボンナノホーンの一段合成, 化学工学会第43回秋季大会 (名古屋工業大学 9月15日), G215 (2011).
  4. Noriaki Sano, Taiga Ishii, Kosuke Taniguchi, Hajime Tamon, Syntheses of nanomaterials related with nanohorns and nanotubes by arc discharge in liquid, 第24回プラズマ材料科学シンポジウム (大阪大学 7月19日), A3-2-IL (2011).
  5. 石井大河, 佐野紀彰, 田門肇, アーク放電を用いた2元金属含有カーボンナノホーンの合成に関する研究, 第13回化学工学会学生発表会 (神戸大学 3月5日), I13, p.13 (2011).
  6. 佐野紀彰, 田門肇, 液体中アーク放電によるナノマテリアルの合成, 材料化学システム工学討論会 2010 講演要旨集 (京都大学 12月4-5日) p.15 (2010).
  7. 佐野紀彰, 秋田喜弘, 田門肇, カーボンナノホーンの水中アーク放電を用いた合成およびメタン吸着特性に及ぼす反応条件の影響, 第24回日本吸着学会研究発表会講演要旨集 (石巻専修大学 11月5-6日) p.22, 2-18 (2010).
  8. 谷口幸助, 佐野紀彰, 田門肇, C. Poonjarernsilp, T. Charinpanitkul, 水中アーク放電によるPd含有カーボンナノ粒子の合成と水素センサーへの応用, 第3回化学工学3支部合同徳島大会講演要旨集, (徳島大学 10月23-24日) p.75, E115 (2010).
  9. 佐野紀彰, 秋田喜弘, 田門肇, ガス導入水中アークプラズマ法によるカーボンナノホーン合成とメタン吸蔵材料への応用, 第42回化学工学会秋季大会 (同志社大学 9月6-8日) J217 (2010).
  10. N. Sano, C. Poonjarernsilp, H. Tamon, T. Charinpanitkul, Synthesis of Pd-Included Carbon Nanohorn Powders by Arc Discharge in Water and Their Application to H<sub>2</sub> Sensing; 10th

- International Conference on Fundamentals of Adsorption (Awaji 23-28, May), P25-116 (2010).
11. N. Sano, Y. Akita, T. Suzuki, H. Tamon, Influence of arc-duration time on synthesis of carbon nanohorns by gas-injected arc-in-water system. International Workshop on Plasmas with Liquids (Okudogo March 22-24), pp. 63-64 (0-13) (2010).
  12. 佐野紀彰, C. Poonjarernsilp, 田門肇, T. Charinpanitkul, ガス導入水中アーク放電によるPd分散カーボンナノ粒子合成およびPd粒子径の制御性, 第27回プラズマプロセス研究会, (横浜, 2月1-3日) A1-03 (2010).
  13. N. Sano, C. Poonjarernsilp, T. Charinpanitkul, H. Tamon, Synthesis of carbon nanomaterials produced by vaporization of graphite in liquid using arc plasma, 6th Asian Aerosol Conference (Bangkok November 24-27), p. 78, NS-16 (2009).
  14. C. Poonjarernsilp, N. Sano, T. Charinpanitkul, H. Tamon, One step synthesis of Pd/Carbon nanocomposites by arc in water with N<sub>2</sub> gas injection, 6th Asian Aerosol Conference (Bangkok 24-27, November), p. 79, NS-17 (2009).
  15. 佐野紀彰, C. Poonjarernsilp, 田門肇, T. Charinpanitkul, 水中アーク放電によるカーボンナノホーン合成反応系に及ぼす水温の影響, 化学工学3支部合同北九州大会 (小倉, 10月31日), E202 (2009).
  16. 秋田 喜弘, 佐野紀彰, 田門肇, カーボンナノホーンのメタン吸着特性に及ぼす酸化・圧縮処理の影響, 化学工学会 第41回秋季大会 (広島, 9月16日), AD123 (2009).
  17. 佐野紀彰, C. Poonjarernsilp, T. Charinpanitkul, 田門肇, 水中アーク放電によるカーボンナノホーン合成時の収率と水素発生との関係, 第70回応用物理学会学術講演会講演予稿集, (富山, 9月11日) No.1, p.198, 11a-N-5 (2009).
  18. Poonjarernsilp Chantamane, 佐野紀彰, 田門肇, Charinpanitkul Tawatchai, Soottitantawat Apinan, Tanthapanichakoon Wiwut, 窒素ガス導入水中アーク放電による単層カーボンナノホーン合成に及ぼす水温の影響, 化学工学会 第74年会 (横浜, 3月18-20日), A309 (2009).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐野 紀彰 (SANO NORIAKI)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：70295749

### (2) 研究分担者

田門 肇 (TAMON HAJIME)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号：30111933