カーボンナノチューブによる水素吸蔵

丸山茂夫1

Hydrogen storage with carbon nanotubes

Shigeo MARUYAMA Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

The high hydrogen storage capacity of carbon nanotubes has been reported for single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and metal-doped graphite nanofibers. Because of its impact in applications in fuel cell vehicles, intensive experimental and theoretical works have been performed. Some of the most striking reports are questionable and theoretical models of physical adsorption cannot explain the hydrogen storage capacity of SWNTs more than 1 wt %. Current status of preparation of carbon nanotubes, hydrogen storage experiments, and theoretical works are overviewed.

Keywords: carbon nanotube, hydrogen storage, SWNTs, graphite nanofibers

1.はじめに

21世紀のエネルギー形態として,水素が化石燃料に 取って代わるといわれ,とくに自動車や携帯機器のエ ネルギー源としての固体高分子型(PEFC)燃料電池の 開発が急ピッチで進んでいる.ここで,燃料電池自動 車の実用化にむけての最大のネックは,燃料貯蔵の問 題であり,高圧水素ボンベ,メタノールやガソリンか らの改質,水素吸蔵合金,液体水素などの方法が検討 されているが,いずれも技術的に困難な状況にある.

このような背景で, Dillon ら¹⁾によって新しい炭素材 料である単層炭素ナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT)²⁾を用いることによって 5~10wt%と いう極めて高い重量あたりの水素吸蔵量が達成できる 可能性が示唆された 図1にDillonらが試算したSWNT のエネルギー密度を他の貯蔵材料と比較して示す.米 国のエネルギー省(DOE)は,車載用燃料電池の水素供給 源として実用化するための目標として,重量あたりの 密度を 6.5 wt%,体積あたりの密度を 62kgH₂/m³として いる.

例えば,現状の水素吸蔵合金では重量あたりの吸蔵 量が足りず,重い燃料タンクとなり,圧縮ガスでは相 当に高圧としても体積あたりの密度が不足で大きなタ ンクとなることがわかる.また,液化水素の場合には 20K 程度の低温と断熱が必要で自動車での利用は実用 的でない.Dillon ら¹⁾はその直径ごとに SWNT の吸着量 を極めて簡単に見積もり,SWNT 直径を大きくするほ ど DOE 目標に近づくとの予測をした.その後,実際に ある程度の量の SWNT の生成と精製が可能となり, 様々な実験と分子シミュレーションが盛んに行われて いる.

また, グラファイトナノファイバー (Graphite Nanofiber, GNF)³⁾やアルカリ金属をドープした GNF⁴⁾での極めて高い水素吸着能などの報告もある一方で, これらの実験の問題点なども指摘されている^{5,6)}.また, 理論的にはこれらの高い吸蔵量は少なくとも物理吸着では説明できない.実験的な難しさの一つに,ナノチューブ試料の生成段階があげられるため,最初に炭素ナノチューブの生成や精製の現状を概観し,水素吸蔵実験の概要,そして理論的な検討などについて概説する.

2.炭素ナノチューブ生成の現状

1991年に NEC の飯島⁷⁾によって発見された炭素ナノチ ューブは図 2(b)に示した多層ナノチューブ(MWNT)で

¹東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1 E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp, 分類番号: 2.4, 12.6



図 1 水素のエネルギー密度と米国エネルギー省の目 標 (Dillon ら²⁾より).SWNT のエネルギー密度は簡易 見積もりによる.

あり,フラーレン生成用のアーク放電装置の陰極堆積 物中に存在することが,透過型電子顕微鏡(TEM)で観察 された.その後,再び飯島ら²⁾によって単層ナノチュー ブ(SWNT)(図2(a))が発見され,Smalleyら⁸⁾による Ni/Co添加黒鉛を用いたレーザーオーブン法による多 量合成やNi/Y添加黒鉛のアーク放電法⁹⁾による多量合 成によって,実験試料として利用できるレベルとなっ た.

SWNT の直径と巻き方の幾何学形状は,カイラル指数(n,m)によってユニークに決定され¹⁰⁾,チューブの幾何学形状と両端のフラーレンの半分で閉じた構造までも,原子レベルから決めうる点が,従来から工業材料として用いられてきた炭素ファイバー(Carbon fiber)との重大な差異と考えられる.最近では,メタン,アセチレンや一酸化炭素を炭素原料とした,触媒 CVD(CCVD)による合成が可能となりつつあり^{11,12)},より大量かつ安価な生成が可能となるのは時間の問題と思われる.

SWNT の直径は, 共鳴ラマン分光によるブリージン グモードのエネルギーより, 直接に測定できる¹³⁾.レ ーザーオーブン法やアーク放電法で生成されるものは 直径が 1.3 nm 程度の場合が多いが⁸⁾, 触媒の種類や生 成温度条件によって 0.7~1.9 nm 程度の範囲で直径の制 御が可能である.

現在の生成方法では,触媒に用いた金属の微粒子(Fe, Ni, Co など)やアモルファス炭素を取り除くために,酸

最近の展望



図 2 炭素ナノチューブの構造(a)単層炭素ナノチュ ーブのバンドル,(b)多層炭素ナノチューブ,(c)ヘリン ボーン構造グラファイトナノファイバー.

素雰囲気で高温処理をしたり,強酸による処理が必要 となり,高純度の試料を生成したり,その純度を見極 めるのは容易ではない.

一方, MWNT に関しては,最初に飯島^かが報告した アーク放電法による生成は例外になりつつあり,メタ ン(CH₄)やアセチレン(C₂H₂)を炭素原料とした触媒 CVD によって比較的容易にかつ大量に生成されている.一 見すると,SWNT の場合よりも純度が高いと思える試 料が生成可能であるが,一般に炭化水素の熱分解によ って生成した MWNT は,アーク放電法によるものほど 炭化層がはっきりしておらず,どの程度まで理想的な MWNT 構造であるかについては疑問が残こる.さらに, 比較的太いMWNTと従来から知られている炭素ファイ バーとの差異も必ずしも明確でない.

3. 単層ナノチューブ(SWNT)への水素吸蔵実験

活性炭などの炭素材料と比較して,均一でかつサイ ズの制御が可能なマイクロ孔を有する SWNT のバンド ルは,これまでにない炭素材料の特異な吸着の可能性 を予想させる.Dillon ら¹⁾が常温かつ大気圧程度で, 5-10wt%の水素吸蔵量を測定するのに用いた試料に含 まれていた SWNT の量はわずかに 0.1~0.2wt%であっ た.

その後,レーザーオーブン法⁸⁾によって生成された比較的高純度な SWNT を用いた実験によって,カリフォ ルニア工科大学(Cal. Tech.)の Ye ら¹⁴⁾は,液体窒素温度 80 K において,12MPa で 8.25 wt% (原子数比 1H/C)の 水素吸蔵が可能であり,8MPa 程度以上では,SWNT バ ンドルが分離していると解釈できる吸着等温線となる ことを示した.一方,Liu ら¹⁵⁾は,直径約1.85nmの太 い SWNT を用いた実験で,室温・10MPa における 4.2 wt%の水素吸蔵能力を報告している. 「応用物理」第 71 巻 第 3 号(2002 年 3 月号)

また,DillonとHeben¹⁶⁾は極めて高純度のSWNTを超 音波破砕機によって短く切断し,常温かつ大気圧で 7 wt%の水素吸蔵が可能であるとの報告をしている.これ に関して,Hirscherら¹⁷⁾は,Dillonらの実験では超音波 破砕機の探針に含まれるTiによってナノチューブが汚 染されており,これによって高い水素吸蔵とみえると 主張している.Dillonら¹⁶⁾は,Tiこそが,ナノチュー ブの水素吸蔵を増大させるものであるとの立場である.

水素吸蔵のメカニズムに関しては未知の部分が多く, 物理吸着であるか化学吸着であるのか,SWNTの外側 に吸着するのかチューブ内部への吸着が重要なのかに ついてさえ議論のあるところである.このため,モン テカルロ法や分子動力学法などの分子シミュレーショ ンによる水素吸着特性の検討も精力的に行われている ^{18~21)}.例として図3にカイラル指数(10,10)(直径約1.36 nm)の幾何学構造をもつ7本のSWNTの束に77K, 10MPaで水素を吸着させた様子(図3(a))とそのときのポ テンシャルエネルギー分布(図3(b)(c))を示す.ここで, 計算手法は既報²¹⁾と同様で,水素分子間,水素-炭素間, 炭素原子間のポテンシャルで近似している.

直径約 1.36 nm の(10,10)ナノチューブの場合には,チ ューブ内部に比較的強い吸着層が1層できるとともに, チューブ間のインタースティシャルサイトで比較的ポ テンシャルが低くなる.

ただし,図4(b)の77Kの場合と比較し,図4(b)に示

最近の展望

すように系の温度を常温(300K)としてしまうと,吸着は ほとんど観察されない. 直径を 2.17nm とした (16,16)SWNTにおいては, Dillonら¹⁾の見積り通り,チ ュープ内部での吸着層が2 層目近くまで存在でき,炭 素質量あたりの水素分子吸着量が大きくなる(図4(c)). さらに, Yeら¹⁴⁾の予測した高圧での相転移を想定して 図4(d)のように,チューブ間に水素分子を吸着させると 高圧の条件では安定に存在する.

これらの条件に対応する吸着等温線を図5に示す. (10,10)の場合には,77Kで10MPa程度の圧力でおおよ そ5wt%となり,(16,16)では6.3wt%程度の重量密度を示 す.さらに,チュープ間に水素が吸着した条件(図4(d)) では,7.5wt%程度となる.常温の場合には,10MPaに おいても1wt%に満たない水素重量密度となる.なお, 図5の吸着量は単純に吸着状態にある水素分子とナノ チューブの質量比をとった絶対吸着量であり,実験的 に求まる表面過剰量ではないので注意が必要である²²⁾. 表面過剰量とすると,いずれも数MPa以上では吸着量 が減少するとともに,300Kの場合にはほとんど吸着が 認められない.

古典的な分子シミュレーションにおいては^{18~21)}, 様々なポテンシャルが試されているが,いずれも吸着 量などの結果に大きな差異はなく,液体窒素温度(77K) においては, Cal. Tech.の Ye ら¹⁴⁾の実験値に近い 7wt% 程度の水素重量密度が計算できるが,常温では極めて わずかな吸着量しか示さない.



図 3 (10,10)SWNT のバンドルへの水素吸着(77K, 10MPa).(a) スナップショット(黒は炭素原子,その他は'吸着状態'の水素分子).(b)水素分子のポテンシャルエネルギーの分布.(c)x =0 のラインでのポテンシャルエネルギー,ナノチューブの位置を断面図で示す.



図 4 SWNT バンドルに吸着した水素分子のスナップ ショット.(a)(10,10) 77K,(b)(10,10) 300K,(c)(16,16) 77K,(d)(16,16)77K(チューブ間に吸着).

水素の化学吸着を考えた場合については,Lee ら²³⁾ が,密度汎関数法(DFT)によって SWNT における最大 吸着量を13wt%程度と見積り,電気化学的プロセスで の水素吸蔵²⁴⁾を念頭に水素原子がチューブを出入りす るメカニズムを提案し,活性化エネルギーを数 eV と 見積っている.

4. グラファイトナノファイバーへの水素吸蔵

Rodriguez ら³⁾は,金属触媒を用いた炭化水素の分解反応によってグラファイト片が様々な方向で積み重なったグラファイトナノファイバー(Graphite Nanofibers,GNF)を生成し,グラファイト片の方向がファイバーの軸方向と傾いたヘリンボーン(Herringbone)構造(図2(c))のGNFを用いることによって衝撃的な水素吸蔵量を報告した.常温12MPaにおいて68wt%(8H/C)の吸着を示すとともに,減圧によっておよそ85%の水素が速やかに放出したとの実験結果であった.

しかしながら,他の研究グループによる再現はでき ず, Cal. Tech. の Ahn ら⁵⁾ は,同様なへリンボーン構 造による実験の結果,その水素吸着量は活性炭に及ば ないとし,Rodriguez らの実験結果に疑問を投げかけて いる.理論的にも,Rodriguez ら³⁾ が提案しているよう にグラファイト間に 68wt%もの水素が吸着できるとは 極めて考えにくい.

一方, Chen ら⁴⁾は, メタンの分解反応によって生成 した炭素ナノチューブにLiやKなどのアルカリ金属を 添加することで,20 wt %(Li添加 653K),14 wt %(K添加 常温)もの水素吸蔵を報告している.彼らの生成したナ ノチューブは,おそらくコーンが積み重なった幾何学 形状で図 2(c)の GNF に近いと考えられる.高い水素吸



図 5 分子シミュレーションによる SWNT バンドル の等温吸着線 .(IS Filled は , チュープ間に吸着した準 安定状態).

蔵のメカニズムとして,アルカリ金属の触媒効果で解 離した水素原子が,グラファイト端に化学吸着したと して,C-H振動に対応する赤外吸収を報告している.

これに対して, Yang は⁶⁾, 水素中にわずかに不純物 として含まれる水によるアルカリ金属の水酸化物が, 重量法(TGA)による大きな重量変化の原因であるとと もに, C-H 振動と報告された赤外スペクトルが金属水 酸化物に起因することを明らかにしている.

5.おわりに

炭素ナノチューブによる高い水素吸蔵能の可能性は, その技術的なインパクトの大きさも手伝い,短期間に 多くの実験的・理論的な研究を巻き起こした.SWNT, GNF, DWNT やナノホーンなどの新しい炭素材料が常 温において DOE の目標を達成する水素吸蔵量を示すか 否かは明確でないが,炭素ナノチューブを用いること によって従来にない興味深い吸着の物理が展開されつ つあることは確かである.

文 献

- A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben: Nature **386**, 377 (1997).
- 2) S. Iijima and T. Ichihara: Nature **363**, 603 (1993).
- A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker and N. M. Rodriguez: J. Phys. Chem. B 102, 4253 (1998).
- 4) P. Chen, X. Wu, J. Lin and K. L. Tan: Science 285, 91

- 「応用物理」第 71 巻 第 3 号(2002 年 3 月号) (1999).
- C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman, Jr. and B. Fultz: Appl. Phys. Lett. **73**, 3378 (1998).
- 6) R. T. Yang: Carbon **38**, 623 (2000).
- 7) S. Iijima: Nature 354, 56 (1991).
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomának, J. E. Fischer and R. E. Smalley: Science 273, 483 (1996).
- C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher: Nature 388, 756 (1997).
- M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, p. 144, (Academic Press, 1996).
- J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. V. Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent and J. B. Nagy: Chem. Phys. Lett. **317**, 83 (2000).
- 12) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: Chem. Phys. Lett. **313**, 91 (1999).
- 13) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba: Synth. Met. 103, 2555 (1999).
- 14) Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: Appl. Phys. Lett. **74**, 2307 (1999).

最近の展望

- 15) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus: Science 286, 1127 (1999).
- 16) A. C. Dillon and M. J. Heben: Appl. Phys. A 72, 133 (2001).
- 17) M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y.-M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek and P. Bernier: Appl. Phys. A 72, 129 (2001).
- 18) F. Darkrim and D. Levesque: J. Chem. Phys. 109, 4981 (1998).
- Q. Wang and J. K. Johnson: J. Chem. Phys. 110, 577 (1999).
- 20) K. A. Williams and P. C. Eklund: Chem. Phys. Lett. 320, 352 (2000).
- 21)S. Maruyama and T. Kimura: Proc. Am. Soc. Mech. Eng. Heat Transfer Division, Orlando, 2000, vol. 2, p. 405 (2000).
- 22) K. Murata, M. El-Merraoui and K. Kaneko: J. Chem. Phys. **114**, 4196 (2001).
- 23) S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert and T. Frauenheim: J. Am. Chem. Soc. **123**, 5059 (2001).
- 24) C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni and L. Schlapbach: Electrochem. Solid-State Lett. **2**, 30 (1999).

「応用物理」第 71 巻 第 3 号(2002 年 3 月号) 丸山 茂夫

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1 E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

分類番号:2.4,12.6

炭素ナノチューブが極めて高い水素吸蔵能をもつとの 実験的報告に触発されて、様々な条件での水素吸蔵実験 や分子シミュレーションによるメカニズム解明が盛ん に試みられている、一部の実験に関しては測定上の問題 が示唆されるとともに、少なくとも物理吸着による理論 によっては、常温での極めて高い水素吸蔵は説明できな い、特に原子レベルから構造の明らかな単層炭素ナノチ ューブを中心にその生成の現状、水素吸蔵の実験的、理 論的研究に関して概説する.

著者紹介



まるやま しげお 丸山 茂夫

昭和63年に東京大学大学院工学系研究科の博士課程 を修了.現在は東京大学助教授.フラーレン・炭素ナ ノチューブの生成やその前駆体クラスターの質量分析 などの実験的研究と分子動力学法シミュレーションに よるクラスター生成機構や相界面の研究などを行って いる.