高圧ボンベ機能を有するグラフェンバルブ開閉型多孔性カーボンの構造検査法の開発

金子克美^{1,2}、中野智康³、大塚隼人²、王 書文²

1信州大学 アクア・リジェネレーション機構,2信州大学 先鋭材料研究所

3アドール株式会社

キーワード:メタン貯蔵,活性炭,グラフェン,カーボン構造

1. 測定実施日

AichiSR

2022年7月9日	BL5S2	(1 シフト)
2022年8月2日	BL5S2	(2 シフト)
2022年9月25日	BL5S2	(1,2 シフト)
2022年10月9日	BL5S2	(1,2 シフト)
2022年11月15日	BL5S2	(1,2 シフト)

2. 概要

超臨界気体のメタンをナノ細孔体に高密度で貯蔵するには、数百気圧の圧力容器を用いる必要がある。 たとえ高圧印加した状態でも技術応用するには不十分な貯蔵量である。本実験者らは大容量のナノ細孔 を有する活性炭素繊維をグラフェンでコートして、ナノ細孔を閉じ、また、そのグラフェンが 200 ℃ に おいて運動を開始してナノ細孔が開くことを利用して、高圧メタンを活性炭素繊維のナノ細孔に貯蔵す る技術を開発した(Nature Energy 修正中^[4])。このグラフェンコート活性炭素繊維は高圧ボンベの働きを する微粒の活性炭であり、高圧ボンベに比べて軽量で小容積での貯蔵を可能とする。活性炭素繊維にコ ートされたグラフェンの構造とメタンの安定貯蔵と開閉機能との関係を定量化できると社会実装化が みえてくる。そこで、グラフェンをコートした活性炭素繊維のシンクロトロンX線回折を測定した。そ れによるとグラフェン層間の回折に対応する002ピークが幅広の二つのピークに分離できることが分か った。その二つのピークのうち、低角側のピークはグラフェンシートの積層が乱れている乱層構造に、 高角側のピークはグラフェン層が積層している構造によるものである。コートされたグラフェンは乱層 構造を取る傾向がある。200 ℃ 程度の加熱によって乱層構造性のグラフェン間の運動が激しくなり、グ ラフェン層が開いた状態になると考えられる。従って、シンクロトロンX線回折による002ピークの解 析によって、グラフェンコートした活性炭素繊維のメタン貯蔵機能を判断できそうである。今後はグラ フェンの 002 ピークとメタン貯蔵能との関係を明確化して、シンクロトロン X 線回折法の有効性を確か なものにする必要がある。

3. 背景と研究目的

水素やメタンの臨界温度は室温よりはるかに低温のため、室温でのこれらの気体は典型的な超臨界気体気体である。図1に示すように、超臨界気体領域ではWidom ラインとして知られる基礎科学研究成果があるにもかかわらず^[1,2]、それらを十分に生かした超臨界気体の貯蔵科学と技術が確立していない^[3]。 気体貯蔵には高密度化が必要である。通常は200~600気圧程度の高圧による加圧貯蔵が試みられ、一 部実用化されているが、安全性から考えると十分とは言えない。そのために、新たな原理に基づく安全 性の高い貯蔵法が必要である。そのために、本研究者らが提唱している、固体内ナノ細孔場と産業排熱 を活用した水素やメタンなどクリーンなエネルギーの安全・簡便な吸着貯蔵法の開発が喫緊の課題であ り、世界中で活発な開発研究が展開されている。

本研究では従来の気体の吸着貯蔵法とは全く異なる"高圧ボンベ"の働きをする温度変化駆動型のグ

ラフェンバルブ付きの大きな細孔容量を持つ革新的ナノ細孔性カ ーボンを創製する。超臨界メタンあるいは水素貯蔵能(初めはメ タンを対象とする)を有する革新カーボンにより、軽量・コンパ クトな貯蔵法を開発する。それにより重いうえに容積が大きな高 Eボンベは不要となる。我々は大きな細孔容積を有するナノ細孔 性カーボンをグラフェンコートした。200 ℃の加温でグラフェン が動いてグラフェン層のバルブが開き、高圧のメタンを貯蔵でき る(図 2 参照)。室温に戻すとグラフェンの運動は止まり、グラフ ェン弁が閉じて、高圧メタンを安定にカーボンの細孔中に貯蔵で きる。常温・常圧で1月以上安定に高圧の超臨界メタンを貯蔵で きることを確認している。その貯蔵量は既存材料のなかで最高値である^[4]。

バルブ機能を有するコートされたグラフェンの構造解析が、メタ ン貯蔵能の評価に役立つ。そこで、CVD--グラフェンコート法によ りカーボン上に生成したグラフェンの広角 X 線回折(XRD)測定によ り、グラフェンの構造とグラフェンバルブ機能との関係を明らかにす る。このために、グラフェン積層構造の形成と積層構造の情報を持つ XRD のパターンの温度および圧力変化から、開閉機能のあるバルブ 導入の有無やバルブ開閉の機構解明につなげる必要がある。

そのためグラフェンの数層程度の積層構造に由来する超微細なグ ラフェンの構造把握が必須である。しかし、コートしたグラフェン層 によるX線回折強度は十分ではない。そこで、シンクロトロン XRD 測定により、温度や圧力変化に伴うグラフェンバルブの開閉をグラフ ェンの積層構造に由来する 002 面の変化から検討する。グラフェンバ ルブを導入した多孔性カーボン材料をキャピラリーにいれ、温度・ガ ス圧を変えながら XRD を測定する。コートしたグラフェンおよび活 性炭のグラフェン様構造体の構造情報を含んでいる 002 面の回折線 をシンクロトロンX線で正確に測定して、活性炭およびコートした グラフェンの構造を把握する。この構造情報がグラフェンバルブの メタン貯蔵能と関連付けられるかを検討する。同時にナノ細孔性カ ーボンの他の表面化学機能の評価への適用性の手掛かりを得る。具



Fig.1. Phase diagram. Tc : Critical temperature Pc: Critical pressure



Fig.2. Simplified model of CH₄ storage in carbon pores with graphenevalves

体的には、XRD のパターンにおけるグラフェン積層構造の形成と積層構造の温度・圧力変化の情報がバルブ導入の有無やバルブ開閉の機構に繋がるかを検討する。

4. 実験内容

活性炭試料としてはアドール社製のピッチ系活性炭素繊維(activated carbon fiber:ACF)を用いた。メタ ンを用いる CVD 法によって 850 ℃ および 900 ℃ にて ACF にグラフェンを、コートした。それら温度 での CVD 時間は 60 分まで変化させた。グラフェンが成長したかの予備データとして熱重量分析により、 処理時間が長くなると、試料重量が直線的に増加していることを確認した。このようにしてグラフェン コートした ACF を、Ar 中にて 1600 ℃ あるいは 1800 ℃ にて最長 3 時間までアニールし、グラフェンの 結晶化度を変えた。これら試料についてキャピラリー法で BL5S2 を用いて X 線回折実験を行った。

更に、グラフェンバルブカーボン(CVD@900℃-10min)を用いて、キャピラリー法によって、温度 を室温(RT)から550℃に昇温しながらX線回折実験を行った。この時の、昇温速度は20K/min、各 測定温度での保持時間は5minとした。

5. 結果および考察

図3には850 ℃ で CVD によりグラフェンコートした ACF 試料の XRD パターンを示す。ここでは CVD なしと、CVD 時間を10、30、60 分と変えた試料のデータを示す。図中で黒線が CVD なしのデータであるが、他のカーブと重なって見えない。全ての試料の10、11、20 のピークはほぼ重なっているが、

002 ピークだけは CVD 時間とともに大きくなっている。 また、この 002 ピークは明らかに2 成分からなっている。 CVD 時間変化に伴う XRD パターンの変化を、シンクロ トロンX線による測定で初めて、002 ピークが2 成分か らなっていることが明らかになった。これは CVD コー トなしの ACF でも見られている。002 ピークをデコンボ リューションした結果を図4 に示す。CVD 時間 60 分の ものは2 成分からなるのが明瞭であり、低角の回折ピー クが明らかに成長している。そこで低角側ピークと高角 ピークのピーク面積の比をみてみると、1:0.25 である。 活性炭の XRD では 002 ピークが結晶性の良いグラファ イトよりも低角側に見られることが良く知られている。 そこで低角側ピークは乱層構造(turbostratic structure)

によるもので、高角側のそれは積 層構造 (stacking structure) による ものと帰属できる。CVD なしより も CVD でグラフェンコートする と、乱層構造が発達しているよう である。乱層構造は昇温してグラ フェンが動きやすく、バルブを開 きやすくするが、反対に温度を下 げた時にバルブをクローズしづ らいと考えられる。そこで 002 ピ ークの出コンボルーションから得 られる知見は極めて重要である。 図5には850 ℃と900 ℃で60 分 CVD 処理した ACF 試料につ いての、002 面による回折強度 とグラフェンシートの面内構造 10 面による回折強度との比が CVD 時間とどのように変わる かを示している。これによると 回折強度比は CVD 温度によら ないが、CVD 時間変化は 850 ℃ のほうが900 ℃のそれより明確 である。850 ℃のCVDではCVD 時間が30分を超えると、明瞭に 乱層構造の強度比が増大してい



Fig.3. Changes of XRD diffraction pattern with CVD-time at 850 $^{\circ}\mathrm{C}$



Fig.4. Deconvolution of 002 diffraction patterns of ACF heated at 850 °C without CVD and ACF CVD-treated at 850 °C for 60 min



Fig.5. Peak intensity ratio changes of 002-turbostratic peak against 10 peak and 002-stacking peak against 10-peak for ACF CVD-treated at 850 $^{\circ}$ C nd ACF CVD-treated at 900 $^{\circ}$ C for 60 min

る。つまり、乱層構造化の条件が明確となった。Ar 中での 1600 ℃ および 1800 ℃ 処理によると、乱層 構造のピーク回折強度はほぼ一定であるが、積層構造のそれは大きくなった。これらの結果から、乱層 構造とグラフェンバルブの開閉機能との定量的な関係を明らかにするには、この解析を進めればよいこ とが分かった。その場透過電子顕微鏡観察によると 200 ℃ 加熱によってグラフェンが動き、バルブが開 くことが確認されている。そこで、XRD によってそのグラフェンバルブが開くことがどのように見える かを検討する必要がある。このためグランンコート ACF (900℃-10min CVD 処理)を室温から550 ℃に 昇温しながら X線回折実験を行った。図6にその結果を示す。ここで CVD 処理していない ACF では温 度上昇によらず002 ピークはほとんど変化していない。つまり、ACF の骨格構造を成しているグラフェ ン様の構造体は、温度上昇に鋭敏ではない。しかしながら、グラフェンコートした ACF では加熱温度 上昇に伴いピーク強度が増加しており、グラフェンは温度鋭敏である。この場合にも002 ピークを積層 構造と乱層構造由来に分離すると、図7のよ



for non-CVD treated ACF and ACF CVD-treated at 900 °C

うな変化が得られる。乱層構造ピークからの結晶子径が温 度によらず一定であることから、積層構造のピークが温度 とともに減少している可能性がある。つまり、コートされ たグラフェンは温度増加につれて動くようになり、乱層構 造のように振舞い、グラフェンコート層に空隙を生みバル ブオープン状態を生み出しているとみられる。図8ではブ ラウンユニットのみが変化するとしている。温度を200°C 以上にすると、グラフェン積層構造が動きだすことは透過 電子顕微鏡観察と、分子動力学でも確認されている。



Fig.7. Change of stacking peak intensity against turbostratic peak intensity with temperature



Fig.8. Turbostratic units induced rearrangement model of graphene-like unit assemblies of ACF on heating. Here, only the unit in brown changes from stacking structure to turbostratic one in this model

6. 今後の課題

本研究によりシンクロトロン XRD によるグラフェン構造の解析が、グラフェンバルブの開閉に関連 付けられることが分かった。CVD なしの元の活性炭素繊維における乱層構造分を取り除くために、不安 定な乱層構造部分を CO₂ でガス化するなりの検討をすると、グラフェンバルブの開閉機構がより明瞭に なる。更に、in situ でメタンを供給しながらの XRD 測定を実施して、メタン貯蔵能との関係を定量的に 把握する課題も残っている。最終的な検討課題としては、常圧でのメタンの高圧貯蔵が可能な活性炭製 造技術を、水素社会実現のために超臨界水素用へと発展させる必要がある。

7. 参考文献

- 1. G. G. Simeoni, T. Bryk, F. A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno, Nature Phys. 6, 503 (2010).
- 2. F. Maxim, C. Contescu, P. Boillat, B. Niceno, K. Karalis, A. Testino, C. Ludwig, Nature Comm. 10, 4114, (2019).
- 3. K.Kaneko, F. Rodoriguez-Reinoso eds Nanoporous Materials for Gas Storage, Springer (2019).
- 4. S.Wang, F. Vallejos-Burgos, A. Furuse, J. P. Marco-Lozar, M. Nagae, H. Tanaka, H. Kanoh, Silvestre-Albero, T. Hayashi, K. Kaneko, *Nature Energy*, 3回目の修正中、Chem.Xiv, (2023).