



高水素貯蔵容量の単層カーボンナノチューブの開発

西宮伸幸[✧], 石垣幸一^{*}, 蛭名武雄^{**}, 滝川浩史^{***}, 日比美彦^{****}, 榎原建樹^{****}

(平成15年6月27日受理, 平成15年11月5日採択)

Single-Walled Carbon Nanotubes with High Hydrogen Capacity

Nobuyuki Nishimiya[✧], Koichi Ishigaki^{*}, Takeo Ebina^{**}, Hirofumi Takikawa^{***}, Yoshihiko Hibi^{****} and Tateki Sakakibara^{****}

SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes) were fabricated by means of a torch arc method and a conventional arc method with graphite rods containing 4.2mol% of Ni and 1.0mol% of Y employed as anodes.

A necessary condition for SWCNTs to sorb significant amounts of hydrogen would be high G/D ratios, that is, the intensity ratios of Raman G band peaks to D band peaks must exceed 10. When this condition was satisfied, hydrogen capacities of most SWCNTs increased with specific surface areas. However, such SWCNTs that did not contain sufficient amounts of Y on surfaces tended to show lower capacities than expected from specific surface areas.

An arbitrary lot of SWCNTs that satisfied the high G/D ratio condition sorbed 6.6wt% of hydrogen at 295K under 3.1MPa, while their hydrogen capacity under 100 kPa was as less as 0.12wt%.

Novel blue shifts of G band and breathing mode peaks were observed by *in situ* Raman spectrometry under hydrogen. These shifts were completely reversible and would be practically used to detect hydrogen sorption on SWCNTs. The intensity ratios of breathing mode peaks to G band also varied with hydrogen pressure probably owing to hydrogen sorption.

KEYWORDS : G/D Ratio, Hydrogen storage material, Raman spectrometry, SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes), Torch arc method

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, 以下SWCNTsと略称) が水素貯蔵材料として有望であると考えられ始めたのは, 1997年のDillon^らの報告以来である。それ以降現在までの代表的な研究例はBaughman^らの総説²⁾で取りあげられているが, そこでは, 高水素容量と称する報告が不正確であったり未確認であったりして米国エネルギー省の目標値である6.5wt% (水素と水素吸蔵材料の合計質量に対する水素の質量%) という値を室温で達成したものはない, と総括されている。低温での水素吸蔵に関しては実験のレビューと理論の両面から議論されたSimonyan^らの報告³⁾があり, アルカリ金属が層間にインターカレートされたSWCNTsの束においても, 80K, 120MPaのもとでの水素容量

はせいぜい2wt%であり, 上記の目標値に達しないとされている。

Dillon^らの研究が注目された理由は顕著な水素吸蔵が室温, 41kPaという穏やかな条件で起こるという点にあった。応用の観点から見て温度もしくは圧力を厳しくしたうえでSWCNTsの有望さを追認した研究例はその後2例あり, 室温だが10MPaという高圧の場合にはLiu^ら⁴⁾が4.2wt%という値を報告し, 水素が10~100kPaと低圧だが温度が133Kという低温の場合にはStepanek^ら⁵⁾が2.4wt%という値を報告している。室温で100kPaという温度圧力ともに穏やかな条件下での水素容量は続いて筆者^ら⁶⁾が報告した0.9wt%という値が最高のものである。このとき, 容量法によって等温線を測定するという形で水素容量を求め, 信頼性を高めることに重点を置いた。SWCNTsの外表面へ吸着していることを確かめた

✧ Corresponding Author, E-mail: nisimiya@tutms.tut.ac.jp

* 豊橋技術科学大学 物質工学系 : 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘

** Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology : Toyohashi 441-8580, Japan

*** 産業技術研究所 東北センター : 〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹

**** AIST Tohoku, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

**** 豊橋技術科学大学 技術開発センター (電気電子工学系) : 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘

**** Department of Electrical and Electronic Engineering (Technology Development Center), Toyohashi University of Technology : Toyohashi 441-8580, Japan

**** 豊橋技術科学大学 電気電子工学系 : 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘

**** Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology : Toyohashi 441-8580, Japan