

# ナノプロセッシング技術による高性能ガス吸蔵体の創製

王 正明

(産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門)

## 1 研究のねらい:

壁の極めて薄いナノ構造体が空間的にガス吸着・貯蔵に有利にもかかわらず、その合成技術に関して系統的に研究されていない。本研究は、グラファイト、グラファイト酸化物のような壁の薄い炭素系層状化合物を前駆体として用い、インターカレーションやソフト化学的テンプレート法などのナノプロセッシング技術を適用して、エネルギー資源の面において有用なメタン等の燃料ガスを配列吸着するのに好適な規則的構造を有する吸蔵体を合成することを目標とする。このような吸蔵体は、空間をガス吸蔵に最大限生かすことができるため、海底メタンハイドレートの資源化において、メタンなどを輸送船で経済的に貯蔵・輸送することが可能となり、メタン、水素などを燃料とする自動車等に応用が期待され、エネルギー問題の解決に貢献できる。

## 2 研究の成果と考察:

### (1) インタカレーション・ビラー化手法による一枚の原子層を持つグラファイトの多孔質化に成功

粘土・層状金属酸化物を多孔質化させるためにインタカレーション・ビラー化手法が一般的に用いられたが、中性壁を持つグラファイトにはこのような手法が直接には応用できなかった。私はグラファイトを液相酸化により粘土と同様な膨潤性を持つイオン性炭素層状化合物(グラファイト酸化物、GOと表す)へ転換させ、これにソフト化学的な手法を適用して炭素層間にシリカ架橋体を挿入させた後、更に炭化等の手法により層を再びグラフェン性質に戻すという独自な方法を考案した。図1に示すように、グラファイト酸化物に「分散・層間予備拡張-加水分解法」を適用することにより、シリカネットワーク構造を架橋体とするグラフィチック複合体(Nanoporous Graphitic Composite, NPGCと名付ける)を始めて創製できた。当複合体が高い比表面積( $>1000\text{m}^2/\text{g}$ )を持ち、水に対する親和性が炭素質固体とシリカの間にあるため、ガス吸蔵体だけでなく、特殊吸着性を持つ吸着剤及び触媒として応用することが期待される。

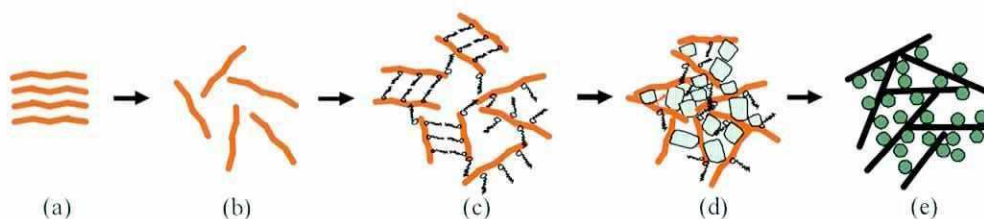


図1 NPGCの作成手順

(a) GO、(b) アルカリ中に分散したGO、(c) 界面活性剤で層間拡張されたGO、  
(d) GO層間に有機シリカ源の加水分解、(e) 550°Cでの炭化物

### (2) 炭素ビラーを持つ新規ナノポーラス層状炭素化合物の開発

メタンなどの有機性燃料ガスに対する親和性を向上するため、NPGCを鋳型に、層間有機ポリマー修飾/シリカ表面の選択エステル化-炭化-シリカ溶出の手順により、薄い厚みの添加炭素を架橋体とする新規ナノポーラス層状炭素化合物の合成に成功した。図2の窒素吸着等温線からわかる

ように、合成炭素の窒素吸着量が鋳型よりも高く、その一方で、ポリマー処理なしの炭素は殆ど非孔質である。合成炭素は最高で $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有しており、通常の粉末多孔質炭素と比べ、パッキング密度が大きくなる可能性がある。現在開発されたこの物質は、単位面積当たりでメタン貯蔵量を比較した場合、市販の高比表面積粉末状活性炭( $>2000\text{m}^2/\text{g}$ )よりも優れていることが分かった。

以上の研究成果より、実用的燃料ガス吸蔵体を創出するための設計法を確立し、それを実証することができた。今後ピラーの量と大きさを調整し、または規則サイズを有する有機ピラーを挿入する等の手法を導入することにより、規則構造を持つ理想貯蔵体を創製する。

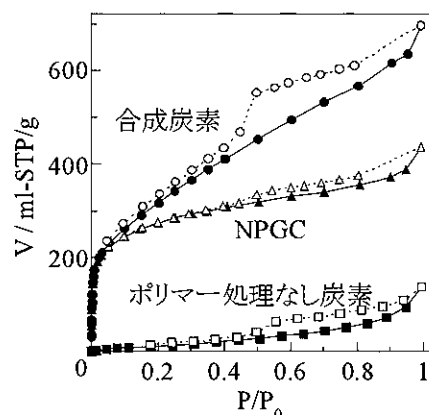


図2 窒素吸着等温線(77K)

### 3 主な論文

- 1) A Novel Nanoporous Graphitic Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, M. Xue, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Commun.*, 1696-1697 (2002).
- 2) Intercalation of Organic Ammonium Ions into Layered Graphite Oxide, Z. Liu, Z. -M. Wang, K. Ooi, *Langmuir*, 18, 4926-4932 (2002)
- 3) Surfactant-Mediated Synthesis of a Novel Nanoporous Carbon-Silica Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, K. Shishibori, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, 15, 2926-2935 (2003).
- 4) Synthesis and Adsorption Characteristics of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, Y-H. Chu, H. Kanoh, *Adsorption*, in press.
- 5) Synthesis of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites by a Mechanochemical Intercalation Approach, Y-H. Chu, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Langmuir*, accepted.

### 4 その他

#### 特許

- 1)新規メソポーラス炭素構造体の製造法、王ら、特開 2004-210583
- 2)グラファイト酸化物の層間拡張方法、及びそれを用いる含炭素多孔体複合材料の合成、王ら、特開 2004-217450

その他出願中2件

#### 学会発表

国際学会 5件、国内学会 11件、招待講演 1件

#### 受賞

(財)エレキテル尾崎財団源内賞奨励賞、王 正明、2003.