

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5653025号
(P5653025)

(45) 発行日 平成27年1月14日(2015. 1. 14)

(24) 登録日 平成26年11月28日(2014. 11. 28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 31/12 (2006.01)

C O 1 B 31/12

C O 1 B 3/00 (2006.01)

C O 1 B 3/00

B

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-238396 (P2009-238396)
(22) 出願日 平成21年10月15日(2009. 10. 15)
(65) 公開番号 特開2011-84432 (P2011-84432A)
(43) 公開日 平成23年4月28日(2011. 4. 28)
審査請求日 平成24年9月13日(2012. 9. 13)

(73) 特許権者 000004444
J X 日鉱日石エネルギー株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100113435
弁理士 黒木 義樹
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(72) 発明者 養田 愛
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内
(72) 発明者 大島 伸司
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含酸素官能基を表面に有する多孔性炭素材と、

前記多孔性炭素材の表面の前記含酸素官能基に含まれる酸素に結合したLiと、を備え

、

前記多孔性炭素材が、コークスをKOHと共に加熱した後、前記コークスからKを除去することによって賦活されたコークスである、

水素吸蔵材。

【請求項 2】

前記含酸素官能基が、フェノール性水酸基、キノン基、カルボキシル基及びラクトン性カルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種である、

請求項 1 に記載の水素吸蔵材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水素吸蔵材に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は石油精製、化学工業などをはじめとしてあらゆる産業分野において広く用いられているが、特に近年、将来のエネルギーとして注目されてきており、燃料電池を中心に研

10

20

究が進められている。しかし、水素ガスは熱量あたりの体積が大きく、また液化に必要なエネルギーも大きいため、そのまま貯蔵、輸送することは難しいという問題がある（例えば、下記非特許文献 1 参照）。従って、燃料電池自動車のような移動体および分散電源として燃料電池を用いる場合など、水素を効率的に輸送し貯蔵する技術が求められていた。

【 0 0 0 3 】

この方法として、水素を液体水素として貯蔵・運搬し使用する方法が提案されているが、液化温度が -253 という極低温であるため取り扱いにくい、液化に必要なエネルギーが膨大でありトータルとしてのエネルギー効率が低いという問題がある（例えば、下記非特許文献 2 参照）。

【 0 0 0 4 】

これに対し、水素を高圧ガスとして運搬し使用する方法が実用化されている。しかし、この方法は危険な高圧ガスを取り扱うこと、 35 MPa などのきわめて高圧にしても体積が過大になり小型化が困難なことなどに問題がある（例えば、下記非特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 5 】

水素吸蔵合金への吸蔵も有力な方法である。しかし、水素吸蔵合金の水素吸蔵量は通常 3% 程度であり、移動体などに用いるためには不十分であるばかりか重量が重くなりすぎる。水素吸蔵合金は、さらに、水素放出時に多くの熱が必要であるためエネルギー効率が低くなる、システムが複雑になるなどの欠点を有している（例えば、下記非特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 6 】

一方、水素ガスをコンパクトに運搬する技術として水素吸蔵材料の利用が考えられている（下記特許文献 1 参照）。この技術は、水素放出が常温で可能であるのでシステムがシンプルである上、一般に水素放出に熱を必要とせずエネルギー効率が高等の特徴があるため、材料の開発が盛んになされている。その中で、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーなどの材料が高い吸蔵量を示すとの報告がある（例えば、下記非特許文献 5 参照）。しかし、それらの再現性が疑問視されており、十分な再現性を持ちながら高い吸蔵性能を持つ水素吸蔵材料の開発は未だ実現したとは言えない状況である。

【 0 0 0 7 】

したがって、高い吸蔵性能を持つ材料の開発が求められており、高い吸蔵能を持つ材料として、水素と同レベルのサイズの細孔を持つ材料が検討されている。その例が前述のカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーであるが、その他に炭素系を中心として様々な材料が試みられている。また、カーボン以外の材料として、窒化ホウ素ナノチューブ（下記非特許文献 6）や多孔性錯体（下記非特許文献 7）などが報告されている。しかし、一部に高い吸蔵量を示す材料の報告があるものの信頼に足り得るデータとは言えないのが現状である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特表 2007-529404 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 小林，「季報エネルギー総合工学」，第 25 巻，第 4 号，2003 年，p. 73 - 87

【 非特許文献 2 】 栗山，「エネルギー資源」，第 24 巻，第 6 号，2003 年，p. 23 - 27

【 非特許文献 3 】 秋山ら，「エンジンテクノロジー」，第 5 巻，第 3 号，2003 年，p. 43 - 47

【 非特許文献 4 】 秋葉，「エンジンテクノロジー」，第 5 巻，第 3 号，2003 年，p. 36 - 42 頁

【 非特許文献 5 】 エー・チャンバース (A. Chambers) 外，「ジャーナル・オブ

10

20

30

40

50

・フィジカル・ケミストリー・B (J . P h y s . C h e m . B) 」 , (米 国) , 1 0 2 巻 , 1 9 9 8 年 , p . 4 2 5 3 - 4 2 5 6

【非特許文献6】レンツヒ・マ (R e n z h i M a) 外 , 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソウサイアティー (J . A m . C h e m . S o c .) 」 , (米 国) , 1 2 4 巻 , 2 0 0 2 年 , p . 7 6 7 2 - 7 6 7 3

【非特許文献7】ナタニール・エル・ロシ (N a t h a n i e l . L . R o s i) 外 , 「サイエンス (S c i e n c e) 」 , (英 国) , 3 0 0 巻 , 2 0 0 3 年 , p . 1 1 2 7 - 1 1 2 9

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

近年、水素の有用性が高まるに伴って、水素吸蔵材の水素吸蔵能の更なる向上が望まれている。水素吸蔵能を向上させる方法としては、水素吸蔵材の比表面積を増加させることにより、水素吸蔵材の表面に物理吸着する水素の量を増加させることが挙げられる。しかし、単に水素の物理吸着量を増加させるだけでは、所望の水素吸蔵能を達成することは容易ではなかった。

【0011】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、従来よりも優れた水素吸蔵能を有する水素吸蔵材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0012】

上記目的を達成するために、本発明に係る水素吸蔵材は、含酸素官能基を表面に有する多孔性炭素材と、多孔性炭素材の表面の含酸素官能基に含まれる酸素に結合したLiと、を備え、多孔性炭素材が、コークスをKOHと共に加熱した後、コークスからKを除去することによって賦活されたコークスである。なお、本発明において、多孔性炭素材の表面には、多孔性炭素材の孔の内壁が含まれる。

【0013】

上記本発明に係る水素吸蔵材は、水素との親和性が高いLiを備えるため、従来の炭素材からなる水素吸蔵材に比べて、優れた水素吸蔵能を有する。

【0014】

30

上記本発明では、含酸素官能基が、フェノール性水酸基、キノン基、カルボキシル基及びラクトン性カルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。これにより、多孔性炭素材の表面にLiが結合し易くなり、上記本発明の効果が顕著となる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、従来よりも優れた水素吸蔵能を有する水素吸蔵材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

40

【図1】本発明の実施例1及び比較例1の各水素吸蔵材の窒素吸着等温線である。

【図2】本発明の実施例2及び比較例2の各水素吸蔵材の窒素吸着等温線である。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1の各水素吸蔵材の水素吸蔵量と、303Kにおける水素の平衡圧との関係を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例2及び比較例2の各水素吸蔵材の水素吸蔵量と、303Kにおける水素の平衡圧との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(水素吸蔵材)

以下、本発明の好適な一実施形態について詳細に説明する。本実施形態に係る水素吸蔵

50

材は、多孔性炭素材を備える。多孔性炭素材の表面には、含酸素官能基が形成され、かつLiが結合している。特に、含酸素官能基が多孔性炭素材のミクロ孔の内壁表面に形成され、かつLiが多孔性炭素材のミクロ孔の内壁表面に結合していることが好ましい。これにより、水素吸蔵能が著しく向上する。

【0019】

多孔性炭素材は、コークスをKOHと共に加熱した後、コークスからKを除去することによって賦活されたコークスである。コークスとしては、石油コークス又は石炭由来のコークス等を用いることができる。

【0020】

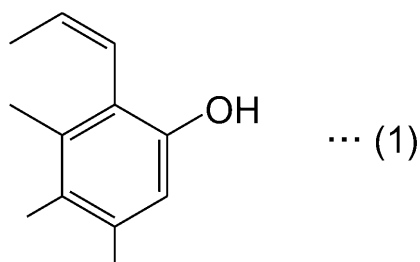
含酸素官能基は、フェノール性水酸基、キノン基、ラクトン性カルボキシル基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

10

【0021】

多孔性炭素材の表面の一部と、その表面に形成されたフェノール性水酸基の構造の一例を、下記化学式(1)に示す。

【化1】

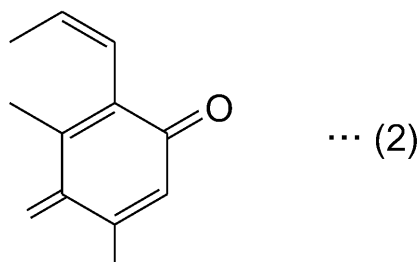


20

【0022】

多孔性炭素材の表面の一部と、その表面に形成されたキノン基の構造の一例を、下記化学式(2)に示す。

【化2】

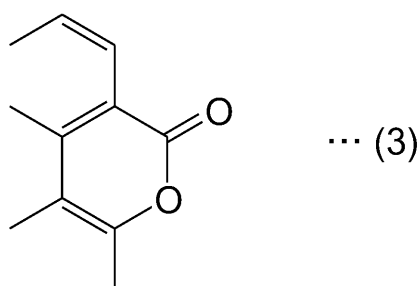


30

【0023】

多孔性炭素材の表面の一部と、その表面に形成されたラクトン性カルボキシル基の構造の一例を、下記化学式(3)に示す。

【化3】

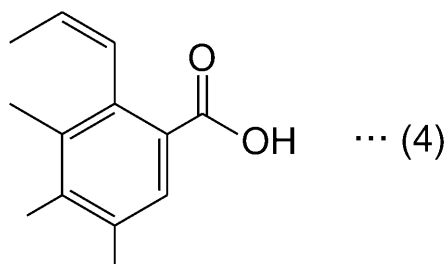


40

【0024】

多孔性炭素材の表面の一部と、その表面に形成されたカルボキシル基の構造の一例を、下記化学式(4)に示す。

【化 4】

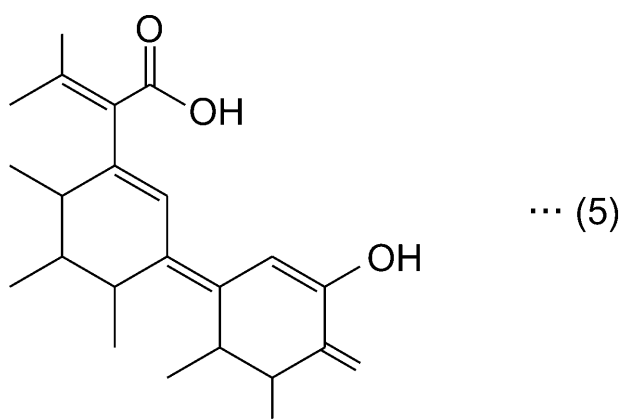


【 0 0 2 5 】

10

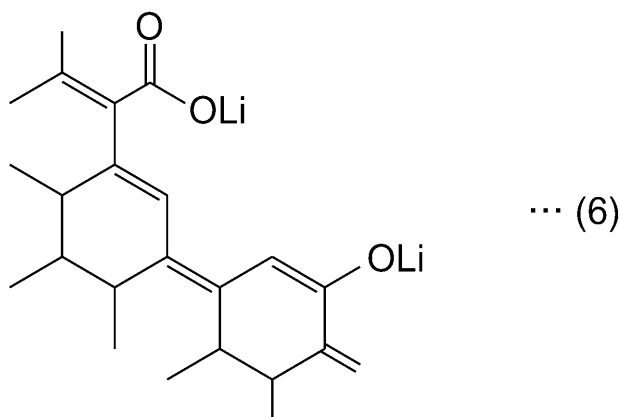
下記化学式（５）は、含酸素官能基としてカルボキシル基と水酸基が形成された多孔性炭素材の表面の一部にＬｉが結合していない状態を示す。下記化学式（６）は、下記化学式（５）に示す多孔性炭素材の表面の一部にＬｉが結合している状態を示す。

【化 5】



20

【化 6】



30

【 0 0 2 6 】

上記化学式（５）及び（６）に示すように、Ｌｉが、含酸素官能基に含まれる酸素に結合し、ＬｉＯ基が形成されている。ＬｉＯ基は、水素分子を強く吸着する性質を有する。したがって、ＬｉＯ基が多孔性炭素材の表面に形成されることによって、水素吸蔵材における水素分子の吸着密度が増加して、水素吸蔵能が従来に比べて著しく向上する。

40

【 0 0 2 7 】

含酸素官能基は、上述した官能基の中でも、フェノール性水酸基であることが特に好ましい。水素吸蔵能を向上させるためには、フェノール性水酸基に結合したＬｉのほうが他の含酸素官能基に結合したＬｉよりも好ましい。

【 0 0 2 8 】

水素吸蔵材の比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。水素吸蔵材の比表面積が大きい場合、その値は例えば

50

4000 m^2/g 程度である。ただし、水素吸蔵材の比表面積はこれらの値に限定されない。比表面積が大きいほど水素吸蔵能が向上するので、比表面積は大きいほど好ましい。水素吸蔵材の比表面積はBET法によって評価すればよい。

【0029】

水素吸蔵材に含まれるLiの量は、0.1～3 mmol/g 程度であればよい。ただし、水素吸蔵材に含まれるLiの量はこの範囲に限定されない。水素吸蔵材へのLiの導入量が大きいほど水素吸蔵能が向上するので、Liの導入量は多いほど好ましい。

【0030】

(水素吸蔵材の製造方法)

以下では、KOHで賦活されたコークスを多孔性炭素材に用いる水素吸蔵材の製造方法を説明する。

【0031】

まず、コークスを賦活して、多孔性炭素材を形成する。本実施形態では、コークスとKOHとの混合物を焼成することが好ましい。これにより、コークスの表面に含酸素官能基が形成される。次に、加熱後のコークスと水との搅拌と、濾過とを交互に繰り返すことにより、コークスを水洗する。水洗後のコークスと塩酸とを搅拌した後、コークスと水との搅拌と、濾過とを再び交互に繰り返して、コークスを水洗する。これら一連の操作によって、KOHと共に加熱したコークスの表面に残存しているカリウムを失活させ、且つ除去する。これにより、含酸素官能基によって賦活された多孔性のコークスが得られる。なお、本実施形態では、KOHとの加熱によって表面に含酸素官能基が形成された後のコークスを再度焼成しないことが好ましい。仮に、表面に含酸素官能基が形成された後のコークスを焼成した場合、含酸素官能基から酸素が脱離して、含酸素官能基が失われる傾向がある。

【0032】

賦活されたコークスとLi試薬とを反応させることにより、コークスにLiを導入して、本実施形態に係る水素吸蔵材を得る。Li試薬としては、Li塩水溶液または有機Li溶液を用いればよい。Li試薬としては、 Li_2CO_3 水溶液、LiOH水溶液、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液、メチルリチウム/ジエチルエーテル溶液、リチウムジイソプロピルアミド-THF/エチルベンゼン/ヘプタン溶液を用いればよいが、LiOH水溶液を用いることが好ましい。賦活されたコークスを、Li塩水溶液中に分散させ、これらを室温～100℃で搅拌して反応させることにより、コークスにLiが導入される。Li塩水溶液の濃度は、0.1～1 M程度に調整すればよい。Li塩水溶液中には、賦活されたコークスの表面に形成された含酸素官能基に対して、好ましくは1～10倍当量のLiが含まれることが好ましく、4当量のLiが含まれることがより好ましい。

【0033】

以上、本発明に係る水素吸蔵材及びその製造方法の好適な一実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0034】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】

(比較例1)

石油コークスに対して、2倍量(質量基準)のKOHを混合し、750℃の窒素ガス雰囲気中における1時間の加熱処理を施すことにより、賦活物を得た。

【0036】

賦活物に対して100倍量(質量基準)の水を加えて1時間搅拌する工程と、搅拌後に賦活物を濾過する工程とからなる水洗操作を2回繰返した。0.1 N(規定)の塩酸を、水洗後の賦活物に対して100倍量(質量基準)加え、これらを1時間搅拌して濾過した後、上記と同様の水洗操作を行った。これら一連の操作によって、賦活物表面に残存して

いるカリウムを失活及び除去して、賦活されたコークスを得た。以下では、この賦活されたコークスを、場合により、「比較例 1 の水素吸蔵材」と記す。

【 0 0 3 7 】

賦活されたコークスを、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、及び炭酸ナトリウム水溶液それぞれに分散させ、反応させた後、コークス表面に残存する塩基を塩酸で逆滴定した。この逆滴定によって、賦活されたコークスの表面に存在する含酸素官能基の種類を調べた。賦活されたコークスの表面には、含酸素官能基として、キノン基、ヒドロキシル基、ラクトン性カルボキシル基及びカルボキシル基が形成されていることが確認された。また、逆滴定によって、含酸素官能基全量に対する各官能基の割合を求めた。キノン基、ヒドロキシル基、ラクトン性カルボキシル基及びカルボキシル基それぞれの割合は、およそ 30 モル %、45 モル %、20 モル %、5 モル %であることが確認された。

10

【 0 0 3 8 】

窒素吸着法によって、比較例 1 の水素吸蔵材の BET 比表面積、全細孔容積及びミクロ孔容積を測定した。測定結果を表 1 に示す。また、比較例 1 の窒素吸着等温線を図 1 に示す。なお、図 1 の横軸に記載された p / p_0 は、窒素ガスの分圧 p と窒素ガスの蒸気圧 p_0 との比である。図 1 の縦軸に記載された $V_a / \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ は、単位質量 1 g の水素吸蔵材に吸着した窒素ガスの標準状態における体積である。後述する図 2 の横軸及び縦軸も、図 1 と同様である。

【 0 0 3 9 】

20

(実施例 1)

比較例 1 と同様の方法で、賦活されたコークスを形成した。このコークスを 120 で 4 時間真空乾燥した。乾燥後のコークスと $\text{LiOH} 100 \text{ mg}$ と水 30 mL とを混合して得た溶液を 4 時間攪拌して、コークスと LiOH とを反応させた。反応終了後、この溶液を吸引濾過して固体を濾取して、その固体を純水で 5 回洗浄した。洗浄後の固体を 100 で 4 時間真空乾燥して、実施例 1 の水素吸蔵材を得た。

【 0 0 4 0 】

比較例 1 と同様の方法で、実施例 1 の水素吸蔵材の比表面積、全細孔容積及びミクロ孔容積を測定した。測定結果を表 1 に示す。また、実施例 1 の窒素吸着等温線を図 1 に示す。

30

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

表 1	BET 比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (cm^3/g)	ミクロ孔容積 (cm^3/g)
比較例 1	2073	0.9808	0.9455
実施例 1	1863	0.8760	0.8500

【 0 0 4 2 】

(比較例 2)

比較例 2 の水素吸蔵材として、賦活されたコークスを準備した。比較例 1 と同様の逆滴定の結果、比較例 2 のコークスの表面には、キノン基、ヒドロキシル基、ラクトン性カルボキシル基及びカルボキシル基が形成されていることが確認された。

40

【 0 0 4 3 】

比較例 1 と同様の方法で、比較例 2 の水素吸蔵材の比表面積、全細孔容積及びミクロ孔容積を測定した。測定結果を表 2 に示す。また、比較例 2 の窒素吸着等温線を図 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

(実施例 2)

比較例 2 と同様の賦活されたコークスを 120 で 4 時間真空乾燥した。乾燥後のコークスと $\text{LiOH} 100 \text{ mg}$ と水 30 mL とを混合して得た溶液を 4 時間攪拌して、コーク

50

スと LiOH とを反応させた。反応終了後、この溶液を吸引濾過して固体を濾取して、その固体を純水で 5 回洗浄した。洗浄後の固体を 100 で 4 時間真空乾燥して、実施例 2 の水素吸蔵材を得た。

【0045】

比較例 1 と同様の方法で、実施例 2 の水素吸蔵材の比表面積、全細孔容積及びミクロ孔容積を測定した。測定結果を表 2 に示す。また、実施例 2 の窒素吸着等温線を図 2 に示す。

【0046】

【表 2】

表2	BET比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (cm^3/g)	ミクロ孔容積 (cm^3/g)
比較例2	1659	0.7821	0.7414
実施例2	1585	0.7344	0.6945

10

【0047】

[元素分析]

ICP 発光分析によって、実施例 1 の水素吸蔵材に含まれる元素の含有量を求めた。また、実施例 1 と同様に、実施例 2、比較例 1 及び 2 の各水素吸蔵材を分析した。元素分析の結果を表 3 に示す。K, Li の分析には、分析装置として、島津製作所製の ICP S - 8100 を用いた。C, H, N の分析には、分析装置として、elementar 社製の vario EL III を用いた。O の分析には、分析装置として、CE instruments 社の EA 1110 を用いた。表 3 に示す各元素の含有量の単位は、各水素吸蔵材 1 g あたりのモル数を表す。

20

【0048】

【表 3】

表3	元素	K	Li	C	H	N	O
	原子量	39.1	6.94	12.0	1.0	14.0	16.0
含有量 (mmol/g)	比較例1	0.00	0.00	75.7	5.0	0	3.5
	実施例1	0.00	0.43	72.2	8.0	0	—
	比較例2	0.00	0.00	75.8	7.0	0	3.5
	実施例2	0.00	0.36	73.8	8.0	0	—

30

【0049】

なお、実施例 1 の水素吸蔵材における酸素の含有量は、比較例 1 とほぼ同じであった。また、実施例 2 の水素吸蔵材における酸素の含有量は、比較例 2 とほぼ同じであった。

【0050】

[水素吸蔵量の測定]

実施例 1 の水素吸蔵材の入ったサンプル管部分を 303 K の水槽に浸した状態で、実施例 1 の水素吸蔵材の水素吸蔵量を測定した。水素吸蔵量の測定には、(株)レスカ製の水素吸蔵量測定装置を用いた。303 K における水素の平衡圧と実施例 1 の水素吸蔵量との関係を図 3 に示す。また、温度が 303 K であり、水素の平衡圧が 10 MPa であるときの実施例 1 の水素吸蔵量を表 4 に示す。

40

【0051】

実施例 2、比較例 1 及び比較例 2 の各水素吸蔵材の水素吸蔵量を、実施例 1 と同様の方法で測定した。303 K における水素の平衡圧と比較例 1 の水素吸蔵量との関係を図 3 に示す。303 K における水素の平衡圧と実施例 2 及び比較例 2 それぞれの水素吸蔵量との関係を図 4 に示す。温度が 303 K であり、水素の平衡圧が 10 MPa であるときの実施例 2、比較例 1 及び比較例 2 の各水素吸蔵材の水素吸蔵量を表 4 に示す。なお、表 4 に示す水素吸蔵量は、水素吸蔵材の質量に対する、水素吸蔵材が吸蔵した水素の質量の割合である。

50

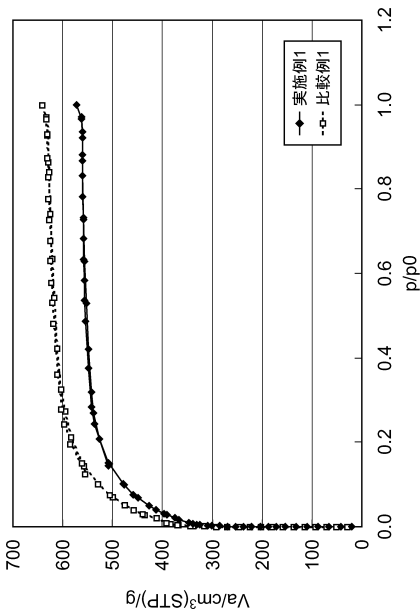
【 0 0 5 2 】
【 表 4 】

表4	水素吸蔵量 (質量%)
比較例1	0.647
実施例1	0.706
比較例2	0.490
実施例2	0.575

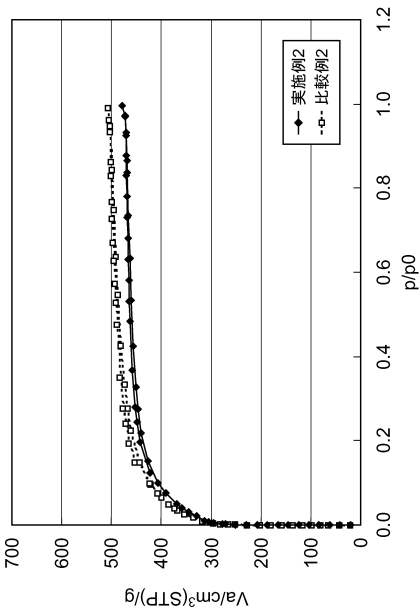
【 0 0 5 3 】
実施例 1 と比較例 1 との比較から、賦活されたコークスに L i を導入することによって、水素吸蔵量が増加することが確認された。また、実施例 1 の比表面積は比較例 1 に比べて小さいにもかかわらず、実施例 1 の水素吸蔵量は比較例 1 に比べて多いことから、実施例 1 の水素吸蔵能は、単純な物理吸着だけではなく、導入された L i との水素との強い相互作用に依存していることが確認された。同様のことは、実施例 2 と比較例 2 との比較からも明らかである。

10

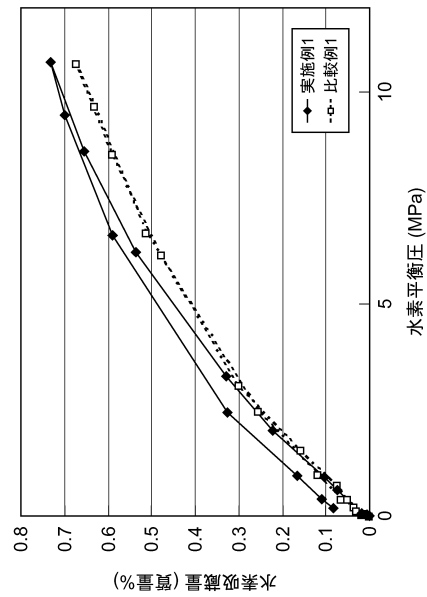
【 図 1 】



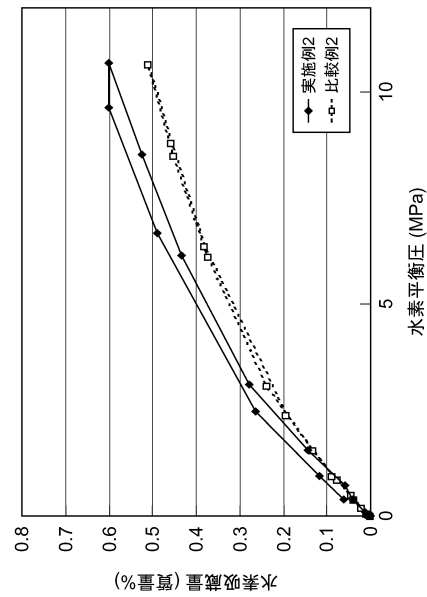
【 図 2 】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 大輔
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 2 8 4 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 2 9 7 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 3 4 6 0 5 (J P , A)
特公昭 6 2 - 0 6 1 5 2 9 (J P , B 2)
特開 2 0 0 9 - 2 9 2 6 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 2 0 7 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6