

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年2月20日 (20.02.2003)

PCT

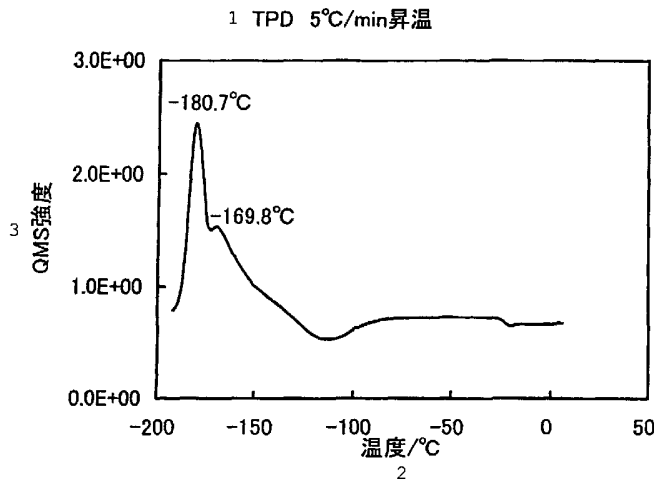
(10) 国際公開番号  
WO 03/014018 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02, B01J 20/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07708
- (22) 国際出願日: 2002年7月29日 (29.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-238343 2001年8月6日 (06.08.2001) JP  
特願2002-96408 2002年3月29日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横道 泰典 (YOKOMICHI, Yasunori) [JP/JP]; 〒545-0043 大阪
- (54) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町1-7-1 北浜 TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL, GAS OCCLUDING MATERIAL COMPRISING SAID CARBON MATERIAL AND METHOD FOR STORING GAS USING SAID GAS OCCLUDING MATERIAL

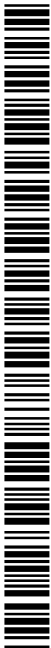
(54) 発明の名称: 炭素材料、該炭素材料からなるガス吸蔵材並びに該ガス吸蔵材を用いるガス貯蔵方法



- 1... TPD 5°C/min TEMPERATURE RISING
- 2... TEMPERATURE/°C
- 3... QMS STRENGTH

(57) Abstract: A carbon material which has a real density of 2.1 to 3.1 g/cm<sup>3</sup>, has a H/C weight ratio of 0.013 or less as determined by elemental analysis, has a volume of ultra-micropores having a pore diameter not larger than 0.6 nm of 0.05 ml/g or more as measured by the ultra high vacuum nitrogen adsorption method at -196°C, has two or more types of hydrogen adsorbing sites, exhibits d<sub>002</sub>

[続葉有]



WO 03/014018 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

determined by the powder X-ray diffraction method (incident X-ray:  $\text{CuK}\alpha$ ) of 4.3 Å or more, and comprises a nanoscale carbon material having an amorphous structure which is composed of amorphous carbon particles, amorphous carbon fibers or a mixture thereof; a gas occluding material comprising said carbon material; and a method for storing a gas using said gas occluding material.

(57) 要約:

開示されているのは、真密度が  $2.1\sim 3.1\text{ g/cm}^3$  であり、元素分析による H/C 重量比が 0.013 以下であり、 $-196^\circ\text{C}$  での超高真空窒素吸着法により測定した場合に、直径 0.6nm 以下のウルトラマイクロ細孔の容積が  $0.05\text{ ml/g}$  以上であり、2種類以上の水素吸着サイトを持ち、粉末 X 線回折法(入射 X 線:  $\text{CuK}\alpha$ )において求められる  $d_{002}$  が 4.30Å 以上であり、アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー又はこれらの混合物から構成されている、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンを含有する炭素材料；該炭素材料からなるガス吸蔵材；及び該ガス吸蔵材を用いるガス貯蔵方法である。

## 明 細 書

炭素材料、該炭素材料からなるガス吸蔵材並びに  
該ガス吸蔵材を用いるガス貯蔵方法

5

## 技術分野

本発明は、炭素材料、より詳しくはアモルファス構造を有する炭素材料、該炭素材料からなるガス吸蔵材並びに該ガス吸蔵材を用いるガス貯蔵方法に関する。

10

## 背景技術

炭素系のガス吸蔵材としては、活性炭が広く知られている。活性炭は、その製造過程で多くの細孔を有するようになるが、これは活性炭の結晶構造がアモルファス構造であることに起因している。かかる細孔に気体分子が吸着されると考えられており、吸着できる気体の種類は主として細孔径の大きさに依存し、気体の吸着量は細孔の表面積ないし細孔容積に依存すると考えられている。

15

従来、活性炭のガス吸蔵特性を向上させるために、活性炭表面により多くのミクロポアを設けることができる賦活条件で活性炭を製造していた。

しかし、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、ホスゲンなどのハロゲンガスや、鎖式および環式炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アニリン、二硫化炭素などの有機ガスのガス吸蔵に最適な活性炭であっても、水素のような臨界温度が非常に低い(−239.8℃)ガスを吸蔵させるためには、例えば、液体窒素温度(−196℃)まで活性炭を冷却する必要がある、室温での吸蔵は困難であった。

20

従って、本発明の目的は、水素のような臨界温度が非常に低いガスを室温でも吸蔵できる炭素材料を提供することである。

25

## 発明の開示

本発明者らは、水素のような臨界温度が非常に低いガスを室温でも吸蔵できる炭素材料を製造するために鋭意検討した結果、一定の原料を特定の条件下で処理

することにより、アモルファス構造を有するアモルファスナノカーボン、例えば、アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー等を含有する炭素材料が得られること、このアモルファスナノカーボンを含有する炭素材料が水素のような臨界温度の低いガスを室温でも吸蔵する能力を有していることを見出した。

本発明は、上記知見に基づき、更に検討を加えて完成されたものであって、次の炭素材料、ガス吸蔵材及びガス貯蔵方法を提供するものである。

- 項 1 真密度が  $2.1 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$  であり、  
元素分析による水素／炭素重量比が 0.013 以下であり、
- 10 -  $196^\circ\text{C}$ での超高真空窒素吸着法により測定した場合に、直径  $0.6\text{nm}$  以下のウルトラマイクロ細孔の容積が  $0.05\text{ml/g}$  以上であり、  
2種類以上の水素吸着サイトを持ち、  
粉末 X 線回折法(入射 X 線： $\text{CuK}\alpha$ )において、ディフラクトメーター法により求められる  $d_{002}$  が  $4.30\text{\AA}$  以上であり、
- 15 アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー又はこれらの混合物から構成されているアモルファス構造を有するナノスケールカーボンを含有することを特徴とする炭素材料。
- 項 2 ラマン分光法で得られる  $1540\text{cm}^{-1}$  から  $1650\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 ( $I_a$ ) の、 $1200\text{cm}^{-1}$  から  $1500\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 ( $I_b$ ) に対する積分強度比 ( $I_a/I_b$ ) が 1 以下であることを特徴とする上記
- 20 項 1 に記載の炭素材料。
- 項 3 比表面積が  $1000\text{m}^2/\text{g}$  以上である上記項 1 又は 2 に記載の炭素材料。
- 項 4 液体窒素温度( $-196^\circ\text{C}$ )における窒素気体の吸着等温線において、相対圧(即ち、窒素圧力( $P$ )の、 $-196^\circ\text{C}$ における窒素飽和蒸気圧( $P_0$ )に対する比： $P/P_0$ ) $0.5$
- 25 以上の範囲で脱着側吸着量と吸着側吸着量との比が 1.1 以上であるヒステリシスループを示すことを特徴とする上記項 1～3 のいずれかに記載の炭素材料。
- 項 5 上記項 1～4 のいずれかに記載の炭素材料からなるガス吸蔵材。  
項 6 上記項 1～4 のいずれかに記載の炭素材料からなる水素吸蔵材。  
項 7 上記項 5 に記載のガス吸蔵材を使用してガスを貯蔵することを特徴とす

るガス貯蔵方法。

項8 上記項6に記載の水素吸蔵材を使用して水素を貯蔵することを特徴とする水素貯蔵方法。

## 5 図面の簡単な説明

図1は、試験例2における活性炭の水素吸蔵特性（TPD 5℃/min 昇温）を示すグラフである。

図2は、試験例2における活性炭の水素吸蔵特性（TPD 3℃/min 昇温）を示すグラフである。

10 図3は、試験例2における本発明のアモルファス炭素材の水素吸蔵特性（TPD 5℃/min 昇温）を示すグラフである。

図4は、試験例2における本発明のアモルファス炭素材の水素吸蔵特性（TPD 3℃/min 昇温）を示すグラフである。

15 図5は、試験例3における超高真空窒素吸着測定（SWPA法）の結果を示すグラフである。

図1～4における略号は次の意味を示す。

「TPD」＝昇温脱離（Temperature Programmed Desorption）

「QMS強度」＝四極子質量スペクトル（quadrupole mass spectrum）の強度

「E+00」＝「 $\times 10^0$ 」（即ち「 $\times 1$ 」）

20 また、図5において、SWPAは、超広圧力範囲吸着測定（Super Wide Pressure Adsorption）を指す。

## 発明の詳細な記載

### 本発明の炭素材料

25 本発明の炭素材料は、ガスを吸蔵する性質を有するものであって、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンを含む炭素材料である。本発明炭素材料は、典型的には、アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー等の形態のアモルファスカーボンを含む。

従来、カーボンナノチューブ等のチューブ構造を有する炭素材料がその炭素が

らなるチューブ壁で囲まれた空間部（中空部）にガスを吸蔵するため、ガス吸蔵材として有用であると考えられてきた。

これに対して、本発明は、上記ナノスケールカーボンが、チューブ構造を有していても有していなくても、特定のアモルファス構造を有するが故に、室温でも  
5 気体を吸蔵できるという優れたガス吸蔵能を有していることを見出し完成されたものである。

本発明の炭素材料は、アモルファス構造から実質的になるナノスケールカーボンを含有するものである。特に、該ナノスケールカーボンは、アモルファス構造のみからなるのが好ましい。

10 本発明の炭素材料は、アモルファス構造であるが故に、室温での水素吸着に有効に働く多くの細孔、特に直径 2nm よりも更に小さい細孔（即ち、細孔径 0.6 nm以下のウルトラマイクロ細孔）ならびに炭素六角網面のエッジを多数有している。ここで、炭素六角網面のエッジとは、炭素六角網面の端部炭素原子のことである。この炭素原子は不飽和の  $sp^2$  電子があるので化学的に非常に活性であり、  
15 容易に酸素などの異種元素と反応し、表面官能基を形成する。これらの不飽和の  $sp^2$  電子並びに表面官能基と水素との間に、室温での水素吸着に有効な相互作用が働くと推定される。

本発明の炭素材料を構成する上記アモルファスカーボン粒子は、粒子径 5 nm～500nm 程度、特に 10～400nm 程度のサイズを有するアモルファス構造のみからなる炭素粒子であり、その形状は、球状、立方体状、直方体状、円盤状、フレーク状、フィルム状又はこれらに類似する形状である。これら形状のうち、球状、立方体状、直方体状に代表される顆粒状のもの、特に球状のものが、材料を高密度に成形する際には繊維状のものより好ましい。特に、構成アモルファス壁の形状が球状もしくは閉殻状のナノボールが例示できる。該ナノボールの平均直径は、  
25 0.5～50nm 程度、特に 5～30 nm である。

また、上記アモルファスカーボンファイバーは、1000nm 以下、特に 5～500nm 程度、特に 10～400nm 程度の直径を有するカーボンファイバーであり、アモルファス構造のみからなる。該ファイバーの長さ L の外径 D に対する比 (L/D) は 2 以上、好ましくは 5 以上、特に 50～5000 である。

尚、上記アモルファスカーボン粒子の粒子径、アモルファスカーボンファイバーの直径等は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡による観察像の大きさを計測することにより測定したものである。

- 5 上記本発明の炭素材料は、アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー等のそれぞれ単独から構成されていてもよく、また、これらの混合物から構成されていてもよい。

上記本発明の炭素材料は、種々の物性を有している。以下、これら物性について、説明する。

<真密度>

- 10 本発明の炭素材料は、真密度が  $2.1\sim 3.1\text{ g/cm}^3$  程度、特に  $2.4\sim 2.7\text{ g/cm}^3$  程度である。ここで、真密度は、通常、水素吸蔵量を計測する際に用いられる重量法と同じ手順で、圧力  $1\sim 10\text{ MPa}$  の加圧下でヘリウムがサンプルに及ぼす浮力を測定し、サンプルの重量と測定された浮力から体積を求め、重量/体積から算出した。

- 15 <水素/炭素重量比>

元素分析による水素/炭素重量比が  $0.013$  以下、好ましくは  $0.011$  以下、より好ましくは  $0.0063$  以下であり、特に  $0.005\sim 0.011$  である。

<ウルトラマイクロ細孔の容積>

- 20 また、本発明の炭素材料は、 $-196^\circ\text{C}$ での超高真空窒素吸着法（到達真空度= $10^{-5}\text{ Pa}$ ；SWPA法）により測定した場合に、直径  $0.6\text{ nm}$ 以下のウルトラマイクロ細孔の容積が  $0.05\text{ ml/g}$ 以上、特に  $0.05\sim 0.1\text{ ml/g}$ 、好ましくは  $0.05\sim 0.08\text{ ml/g}$ である（後記試験例3参照）。

- 25 本明細書において、「ウルトラマイクロ細孔」とは、上記 $-196^\circ\text{C}$ での超高真空窒素吸着法（到達真空度= $10^{-5}\text{ Pa}$ ）により測定された、直径  $0.6\text{ nm}$ 以下の細孔をいう。

本明細書において、「ウルトラマイクロ細孔の容積」又は「ウルトラマイクロ細孔容積」とは、本発明の炭素材料に関して当該炭素材料  $1\text{ g}$ 当たりの、上記 $-196^\circ\text{C}$ での超高真空窒素吸着法（到達真空度= $10^{-5}\text{ Pa}$ ）により測定された、直径  $0.6\text{ nm}$ 以下のウルトラマイクロ細孔の合計容積をいう。

本発明のアモルファス炭素材料のサンプルを、 $10^{-3}$  Pa 以下の減圧下で  $150^{\circ}\text{C}$ 、2 時間保持した後に、 $-196^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{-5}$  Pa における窒素の吸着等温線を重量法を用いて求めた。求めた超高真空下の窒素の吸着等温線を解析することによって、ウルトラマイクロ細孔容積を求めた。

- 5      ここで、上記の SWPA とは、超広圧力範囲吸着測定(Super Wide Pressure Adsorption) を指す。一般に用いられている高分解能吸着 (High Resolution Adsorption=HRA) ではウルトラマイクロ細孔は検出できない。これに対して、SWPA は、HRA 測定装置の装置内圧力 ( $10^{-2}$  Pa 程度) の  $1/1000$  の圧力又はそれよりも低い圧力、即ち、 $10^{-5}$  Pa 又はそれより低い圧力を使用することにより、ウルトラマイクロ細孔の測定が可能であるように改良した測定方法である。

- 10      本発明の炭素材料の中でも、液体窒素温度( $-196^{\circ}\text{C}$ )における窒素気体の吸着等温線において、相対圧(即ち、窒素圧力(P)の、 $-196^{\circ}\text{C}$ における窒素飽和蒸気圧( $P_0$ )に対する比： $P/P_0$ )0.5 以上の範囲で脱着側吸着量と吸着側吸着量との比が 1.1 以上であるヒステリシスループを示すものがあり、そのような炭素材料は、吸着したガスを安定に保持することができるという性質を有しているため、有利である。

- 15      また、本発明の炭素材料は、気体吸着法において気体の大気圧下での沸点における気体吸着量を用いる Dubinin 解析法により求めた細孔径 2nm 以下のマイクロ細孔の細孔容積が  $0.2\text{ml/g}$  以上である。本明細書において、「マイクロ細孔」とは、上記気体吸着法において気体の大気圧下での沸点における気体吸着量を用いる  
20      Dubinin 解析法により求めた細孔径 2nm 以下の細孔を指すものとする。

- ここで、Dubinin 解析法は、各種ガスの吸着等温線からマイクロ細孔の細孔容積を求める方法である。ここでは、液体窒素温度における窒素吸着等温線を用いて、Dubinin-Radushkevich プロットによりマイクロ細孔の細孔容積を求めた。この方法における窒素気体吸着法は、液体窒素温度( $-196^{\circ}\text{C}$ )において、種々の窒素相対圧(窒素圧力(P)の、 $-196^{\circ}\text{C}$ での窒素飽和蒸気圧( $P_0$ )に対する比： $P/P_0$ )において試料への窒素吸着量を測定し、吸着された窒素分子の量から固体の比表面積、細孔容積、細孔径分布を求める手法である。

- 25      本発明における試料への窒素吸着量の測定は、試料を充填した容積既知の容器内の窒素圧力変化から窒素吸着量を計算する定容法で行っており、高速比表面積/

細孔分布測定装置（マイクロメリティックス社製、商品名「ASAP2400」）を用いた。また、窒素吸着量測定前には、試料充填容器内を真空排気しながら試料 0.02g を 200℃で加熱し、試料充填容器内の真空度が 10mmTorr に到達するまで続けた。

本発明の炭素材料において、上記解析法により求めた細孔径 2nm 以下のミクロ  
5 細孔の細孔容積は、0.2ml/g 以上であればよいが、好ましくは 0.25ml/g 以上、より好ましくは 0.3ml/g 以上である。該細孔容積の上限は特に限定されないが、一般には、1.5ml/g 程度、特に 2.0ml/g 程度である。

#### <2種類以上の水素吸着サイト>

本発明の炭素材料は、2種類以上（特に2～4種類）の水素吸着サイトを持つ。  
10 このことは、水素ガスを用いた昇温脱離（TPD）測定において、少なくとも2つのピークが観測されることから実証された（後記試験例2参照）。

#### <アモルファス構造についての物性>

また、本発明の炭素材料は、黒鉛質ではなく、アモルファス構造を有することを特徴としている。本発明におけるアモルファス構造は、粉末 X 線回折法(入射 X  
15 線：CuK $\alpha$ )において、ディフラクトメーター法により求められる炭素六角網面間の平均距離  $d_{002}$  が 0.43nm(4.3Å)以上である構造である。 $d_{002}$  は、特に 0.43～0.55nm (4.3～5.5Å) 程度であるのが好ましい。

また、本発明のアモルファス炭素材料は、粉末 X 線回折法(入射 X 線：CuK $\alpha$ )  
20 において、ディフラクトメーター法により求められる回折角度 ( $2\theta$ ) が 25.1 度以下、好ましくは 24.1 度以下、特に 23.5～24.5 度であり、 $2\theta$  バンド半値幅が 3.2 度以上、好ましくは 7 度以上であり、特に 5.0～8.0 度である。

更に、本発明の炭素材料は、ラマン分光法で得られる  $1540\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$  に  
25 ピーク中心をもつピークの積分強度 (Ia) の、 $1200\text{cm}^{-1}$  から  $1500\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 (Ib) に対する積分強度比 R (=Ia/Ib) が 1 以下であるのが好ましい。

この積分強度比は、次のような意義を有する。即ち、黒鉛構造のラマン活性化振動のうち、スペクトルのピーク中心がラマンシフト  $1540\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$  の範囲（特に  $1580\text{cm}^{-1}$  付近）に観測されるものは、 $E_{2g}$  型振動であり、炭素六角網面内の格子振動に由来する。これに対して、一般的に  $1200\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$  の範

囲（特に  $1360\text{cm}^{-1}$  付近）にもスペクトルのピーク中心が観測される。この振動は、 $A_{1g}$  型振動であり、結晶局部での構造が六方対称性からより低い対称性へ移行したり、失われたりすることによって生じると考えられ、結晶構造の乱れを反映している。

- 5 従って、 $1540\text{cm}^{-1}$  から  $1650\text{cm}^{-1}$  の範囲（特に  $1580\text{cm}^{-1}$  付近）にピーク中心をもつピーク（Ia）と  $1200\text{cm}^{-1}$  から  $1500\text{cm}^{-1}$  の範囲（特に  $1360\text{cm}^{-1}$  付近）にピーク中心をもつピーク（Ib）の積分強度比  $R (=Ia/Ib)$  は、結晶構造と強い相関をもつ指標とされる。

- 一般的に、 $R$  が小さいと基底面に平行な結晶子サイズ ( $L_a$ ) が小さいとされる
- 10 。これは、 $R$  が小さいことで結晶局部の結晶構造の影響が強くなることを反映している。このことは、 $R$  が小さい程、より結晶性が低い構造であることを反映している。

- また、ダイヤモンドライクカーボンのラマンスペクトル等から判るように、 $1360\text{cm}^{-1}$  付近にピーク中心を持つブロードなスペクトルはダイヤモンド的構造、
- 15 即ち、 $sp^3$  結合に由来する性質を持つとも考えられる。従って、 $1360\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなスペクトルは、 $L_a$  が小さいことに由来することが主であると考えられるが、 $sp^3$  結合の性質を併せ持つ場合がある。ここで、 $sp^3$  結合の性質を併せ持つ場合とは、 $sp^2$  が主な結合である構造において、部分的に  $sp^3$  結合が生じる場合である。 $sp^3$  結合が生じた部分は炭素結合の未結合手を有する、もしくは炭素以外の
- 20 原子が炭素原子に結合していると考えられ、化学的に活性であると考えられる。このことは室温でのガス吸蔵に有効であると推定されている。

本発明炭素材料において、上記積分強度比  $R (=Ia/Ib)$  は、1 以下、特に 0.9 以下であるのが好ましい。

<比表面積>

- 25 本発明の炭素材料は、BET法で測定した比表面積が  $1000\text{m}^2/\text{g}$  以上、特に  $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$  である。

<炭素六角網面の平均面積>

また、本発明の炭素材料は、一枚の炭素六角網面の平均面積が  $0.85\text{nm}^2$  以下であることを特徴とする。

炭素六角網面の平均面積は、透過型電子顕微鏡の観察像において任意に選び出した  $100 \text{ \AA}$  四方の範囲に含まれる結晶子像の長さを2乗した数値を炭素六角網面の面積と定義し、 $100 \text{ \AA}$  四方の範囲に含まれる炭素六角網面の面積の総和を炭素六角網面の個数で除することにより、この各炭素六角網面の面積値を平均化したものである。

上記本発明の炭素材料は、上記各種の物性を有しており、ガス吸蔵材料として有用である。

#### 本発明の炭素材料の製造法

本発明の炭素材料は、一定のカーボン源と特定の触媒を特定条件で加熱処理することにより得られる。

上記カーボン源としては、フッ素含有高分子またはフッ素含有カーボンがあり、なかでも PTFE フィルム、PTFE 粉、フロン 116( $\text{C}_2\text{F}_6$ )等が好ましい。さらに、カーボン源としては、ポリイミドが使用できる。ポリイミドは、熱分解して炭化したときに、炭素骨格が保持されやすく、熱分解に伴い脱離成分の除去過程で細孔が形成されやすい性質を有する。特に好ましい具体例としては、デュポン社から「カプトン」なる商品名で販売されているポリイミドのフィルムを例示できる。

触媒としては、鉄フッ化物または鉄酸化物が例示でき、なかでも  $\text{FeF}_2$  または  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が好ましい。これら触媒の粒子径は特に限定されないが、一般には、平均粒子径が  $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、特に  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  程度の粉末状で使用するのが好ましい。

上記カーボン源と触媒とは、別々に又は相互に接触した形で反応炉内に入れられる。例えば、フィルム形状のカーボン源を使用する場合は、上記粉末状の触媒をフィルムに均一に振りかけて反応炉内に入れる方法を例示でき、粉末状のカーボン源を使用する場合は、当該粉末カーボン源と触媒粒子とを事前に乾式ブレンド又は湿式ブレンドして均一に混合した状態で反応炉に入れる方法を例示できる。

使用する反応炉としては、種々のものが使用できるが、一般には石英管、アルミナ管等を用いた真空炉が使用できる。

反応条件は、典型的には、上記のようにしてカーボン源と触媒を炉内に配置し、炉内を不活性ガス雰囲気とし、炉内の圧力を  $1\text{Pa} \sim 200\text{kPa}$ 、好ましくは  $5\text{Pa} \sim$

150kPa に設定し、炉内温度を 600～1500℃、好ましくは 800～1200℃に設定し、炉内を 0.5 時間以上、特に 0.5～5 時間程度加熱することにより、本発明の炭素材料を製造することができる。

本発明では、上記方法で得られる生成物中には上記触媒由来の残渣物である鉄化合物を含む場合もあるが、この鉄化合物は本発明の炭素材料のガス吸蔵特性を著しく損なうものではないので、上記方法で得られる生成物をそのまま使用してもよい。

#### 本発明の炭素材料からなるガス吸蔵材及びガス貯蔵方法

上記本発明の炭素材料は、ガスの吸蔵能力に優れている。従って、本発明は、  
10 上記本発明の炭素材料からなるガス吸蔵材を提供するものでもある。

本発明の炭素材料からなる炭素材料は、室温で各種ガスに対する安定な吸蔵が可能である。本発明のガス吸蔵材で吸蔵できるガスとしては、水素、メタン、アルゴン、窒素、ネオン等を挙げることができる。本発明のガス吸蔵材は、上記ガスを室温で安定して吸蔵できるという利点を有するので、産業上の価値が極めて  
15 高い。特に、本発明のガス吸蔵材は、室温でも吸蔵能を有し、例えば水素圧 10 MPa の場合、室温で、吸蔵材重量に対して 1 重量%以上、特に 3～5 重量%の水素吸蔵量を示す。

本発明の炭素材料は、各種ガスを安定に吸着することができる構造を多く有しているため、各種ガスを安定に吸蔵することができ、特に水素のような臨界温度  
20 が非常に低い気体を、室温付近の温度（例えば、0℃～40℃）でも安定に吸蔵できる。特に本発明炭素材料は、水素吸蔵材として有用である。

さらに、本発明の炭素材料を高圧ガスボンベ容器に充填すれば、同じ容積の高圧ガスボンベ容器に貯蔵できるガス量以上のガスを貯蔵できるようになり、単位容積あたりのガス貯蔵量を向上できるようになる。

従って、本発明は、上記本発明の炭素材料を用いることを特徴とするガス貯蔵  
25 方法、特に水素貯蔵方法を提供するものでもある。

本発明のガス吸蔵材を用いて上記ガスを吸蔵させるには、種々の方法が採用できるが、一般的には、例えば 0～40℃程度の温度において、本発明炭素材料からなるガス吸蔵材を上記ガス雰囲気に晒せばよい。ここで、上記ガス雰囲気の圧力

としては、0.03MPa 以上であり、好ましくは 0.2MPa~50MPa、より好ましくは 0.5MPa~20MPa である。

本発明のガス貯蔵方法は、従来の活性炭では室温吸蔵が困難であった水素等のガスを室温でも良好に吸蔵できるという利点がある。また、本発明のガス貯蔵方法  
5 法は、圧力変化のみでガスの出し入れができる点でも有利である。即ち、従来のガスボンベと同じようにガスの出し入れができる。

### 実施例

以下に実施例を掲げて本発明をより一層詳しく説明するが、本発明はこれら実  
10 施例に限定されるものではなく、本発明を逸脱することなく種々の変更が可能である。

尚、実施例及び比較例において、得られた炭素材料の各物性は、前記した方法に従って測定した。

#### 実施例 1

15 1 片の大きさが  $60\mu\text{m}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$  の PTFE フィルム 600 片に  $\text{FeF}_2$  粉(粒径  $500\mu\text{m}$  以下)0.2g を均一に振りかけた後、炉内に配置した。炉は、内径 50mm、長さ 650mm、肉厚 2.5mm の石英管を使用した。炉内を 3 回窒素置換した後、5Pa に減圧し、 $900^\circ\text{C}$  で 1 時間炉内を加熱し、炭素材料 0.7g を得た。

得られた炭素材料は、SEM 観察の結果、炭素質は直径 20~500nm のアモルファスカーボンファイバーからなるものであった。得られたアモルファスカーボン  
20 ファイバーを主成分とする炭素材料の物性を表 1 に示す。

#### 実施例 2

粒径  $10\mu\text{m}$  以下の PTFE 粉 10g と粒径  $10\mu\text{m}$  以下の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉 1g をミルを用いて混合し、混合物をアルミナ製容器に入れ、炉内に配置した。炉は、実施例 1 と  
25 同じ石英管を使用した。炉内を 3 回アルゴン置換した後、5Pa に減圧し、 $1200^\circ\text{C}$  で 1 時間炉内を加熱し、炭素材料 2.1g を得た。

該炭素材料は、SEM 観察の結果、炭素質は直径 20~200nm のアモルファスカーボン粒子からなるものであった。得られたアモルファスカーボン粒子を主成分とする炭素材料の物性を表 1 に示す。

## 実施例 3

100  $\mu\text{m}$   $\times$  10mm  $\times$  10mm のポリイミドフィルム（デュポン社製、商品名「カプトンフィルム」）片 5g に、 $\text{FeF}_2$  粉 1g を均一に振りかけ、炉内に配置した。炉は、実施例 1 と同じ石英管を使用した。炉内を 3 回 He 置換した後、炉内圧力を 50Pa

5 に設定し、昇温速度 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で 900 $^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、900 $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間炉内を加熱し、炭素材料 1.6g を得た。

該炭素材料は、SEM 観察の結果、炭素質は、直径 100~200nm のアモルファスカーボン粒子からなるものであった。得られたアモルファスカーボン粒子を主成分として含む炭素材料の物性を表 1 に示す。

10

表 1

物 性	実施例 1	実施例 2	実施例 3
真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.26	2.24	2.25
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1500	1300	1200
水素／炭素重量比	0.006	0.009	0.011
細孔径 0.6 nm 以下のウルトラマイクロ細孔の容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	—	0.06	0.05
細孔径 0.55 nm 以下のウルトラマイクロ細孔の容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	0.06	—	—
$d_{002}$ (nm)	0.45	0.44	0.47
積分強度比 ( $I_a/I_b$ )	0.86	0.75	0.88
ヒステリシスループの有無	有	有	有

上記表 1 における物性は、いずれも前記「本発明の炭素材料」の項に記載した

15 方法により測定したものである。従って、表 1 において「真密度」、「比表面積」、「水素／炭素重量比」、「細孔径 0.55nm 以下のウルトラマイクロ細孔の容積」、「d

$d_{002}$ 、「積分強度比 (Ia/Ib)」、及び「ヒステリシスループの有無」は、それぞれ、次のようにして測定した。

「真密度」は、前記ヘリウムを用いた重量法により測定した。

「比表面積」は、BET法により測定した。

5 「水素/炭素重量比」は、元素分析を行い、元素分析結果から算出した。

「細孔径 0.55nm 以下のウルトラマイクロ細孔の容積」は、前記 $-196^{\circ}\text{C}$ での超高真空窒素吸着法に従い測定した。

「 $d_{002}$ 」は、粉末 X 線回折法(入射 X 線: CuK $\alpha$ )において、ディフラクトメータ法により求められたものである。

10 「積分強度比 (Ia/Ib)」は、ラマン分光法で得られる  $1540\text{cm}^{-1}$  から  $1650\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 (Ia) の、 $1200\text{cm}^{-1}$  から  $1500\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 (Ib) に対する積分強度比である。

「ヒステリシスループの有無」は、液体窒素温度( $-196^{\circ}\text{C}$ )における窒素気体の吸着等温線において、相対圧(即ち、窒素圧力(P)の、 $-196^{\circ}\text{C}$ における窒素飽和蒸気圧( $P_0$ )に対する比:  $P/P_0$ )0.5 以上の範囲で脱着側吸着量と吸着側吸着量との比が 1.1 以上であるヒステリシスループの有無を調べたものである。

#### 試験例 1

前記実施例 1~3 で製造した本発明炭素材料について、容量法により、 $25^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 10MPa で水素吸蔵量を評価した。

20 比較のため、活性炭(物性: 細孔径 2 nm 以下のマイクロ細孔の細孔容積 =  $0.19\text{ml/g}$ 、 $d_{002} = 0.40\text{nm}$ 、炭素六角網面 1 枚の平均面積 =  $0.93\text{nm}^2$ : これら物性の測定法は、表 1 の場合と同じである)を使用して、同様に水素吸蔵量を評価した。

結果を表 2 に示す。表 2 の評価基準は次の通りである:

○: 室温でも吸蔵材重量に対して 1 重量% 以上の水素吸蔵量であった。

25 ×: 室温では、水素吸蔵は認められなかった。

表 2

	水素吸蔵量評価結果
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
活性炭	×

表 2 から、従来の活性炭では室温で水素吸蔵が認められないが、本発明の炭素  
5 材料は室温でも優れた水素吸蔵能力を有することが判る。

試験例 2 サンプルの昇温脱離法による水素吸蔵特性評価

本発明のアモルファス炭素材及び活性炭（比較）の水素吸蔵特性評価を昇温脱  
離装置により行った。

本発明のアモルファス炭素材としては、実施例 1 で製造したものを使用した。

10 また、上記活性炭としては、市販品（商品名「Maxsorb」、関西熱化学社製）を使用  
した。

(1)昇温脱離法測定の手順

a 前処理

- 15
- ① サンプルを試料管に入れ、 $10^{-3}$  Pa まで減圧した後に 250℃まで昇温  
し 1 時間保持した。
  - ② 常温まで冷却し、1 気圧の水素を導入する。
  - ③ 水素の圧力を 1 気圧に保ったまま、 $-165^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却し 1 時間保持  
した。
  - ④ 冷却したまま  $10^{-4}$  Pa まで排気、減圧し 1 時間保持した。

20 b 測定

- ①  $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $-165^{\circ}\text{C}$ （開始温度） $\sim 50^{\circ}\text{C}$ （終了温度）まで昇  
温し、脱離してくる水素の量を測定した。
- ② 上記 a の前処理を繰り返した後に  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $-165^{\circ}\text{C}$ （開始

温度) ~50°C (終了温度) まで昇温し、脱離してくる水素の量を測定した。

(2)昇温脱離法による各サンプルの水素吸蔵特性評価結果

図1～図4に昇温脱離法(TPD)を用いた各サンプルの水素吸蔵特性を示した。

- 5 図1及び図2は活性炭の水素吸蔵特性を示し、図3及び図4は本発明のアモルファス炭素材の水素吸蔵特性を示す。

どのサンプルも-25°C付近より高い温度領域でピークが検出されない状態が25回(測定時間で5~10分)程度続いたときに測定を打ち切った。

- 10 図1及び図2に示すように、活性炭は、昇温速度が5°C/分から3°C/分と遅くなると、その分水素の放出もゆっくりになって、ピークが低くブロードになるものの、どちらの昇温条件においても-178°C付近に単一のピークを持っていた。従って、活性炭は吸着サイトが1種類であると推測される。

- 15 一方、図3及び図4に示すように、本発明のアモルファス炭素材は、昇温条件にかかわらず-160°C以下の低温部に2つのピークを持っており、そのピーク位置やピークの形状は昇温条件によって著しい変化を示した。また、昇温速度が3°C/分の時には-50°C付近に弱いブロードなピークが見られた。これらの観測結果は、本発明のアモルファス炭素材が少なくとも2種類の吸着サイトを持ち、各々の吸着サイトが水素吸着に際して複雑な挙動を取っていることを示している。

### 試験例3

- 20 実施例1に記載の方法で調製した本発明のアモルファス炭素材のサンプルを、 $10^{-3}$ Pa以下の減圧下で150°C、2時間保持した後に、-196°Cにおける超高真空窒素吸着測定(SWPA法)したところ、図5に示すグラフが得られた。

- 25 ここで、上記のSWPAとは、超広圧力範囲吸着測定(Super Wide Pressure Adsorption)を指す。一般に用いられている高分解能吸着(High Resolution Adsorption=HRA)ではウルトラマイクロ細孔は検出できない。これに対して、SWPAは、HRA測定装置の装置内圧力( $10^{-2}$ Pa程度)の1/1000の圧力又はそれよりも低い圧力、即ち、 $10^{-5}$ Pa又はそれよりも低い圧力を使用することにより、ウルトラマイクロ細孔の測定が可能であるように改良した測定方法である。

このグラフを、解析したところ、0.55nm以下のウルトラマイクロ細孔の容積が

0.06ml/g であることが示された。

尚、図5のグラフにおいて、横軸の $P_{obs}$ は、測定した窒素圧を示し、 $P_{vap}$ は測定温度における窒素の蒸気圧を示す。

## 5

## 産業上の利用可能性

本発明の炭素材料は、各種ガスを安定に吸蔵することができ、特に水素のような臨界温度が非常に低い気体を室温でも安定に吸蔵できる。従って、産業上の価値が極めて高い。

## 請求の範囲

1. 真密度が  $2.1 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$  であり、  
元素分析による水素/炭素重量比が  $0.013$  以下であり、  
5  $-196^\circ\text{C}$  での超高真空窒素吸着法により測定した場合に、直径  $0.6\text{nm}$  以下のウルトラマイクロ細孔の容積が  $0.05\text{ml/g}$  以上であり、  
2種類以上の水素吸着サイトを持ち、  
粉末 X 線回折法(入射 X 線:  $\text{CuK}\alpha$ )において、ディフラクトメーター法により求められる  $d_{002}$  が  $4.30\text{\AA}$  以上であり、  
10 アモルファスカーボン粒子、アモルファスカーボンファイバー又はこれらの混合物から構成されているアモルファス構造を有するナノスケールカーボンを含有することを特徴とする炭素材料。
2. ラマン分光法で得られる  $1540\text{cm}^{-1}$  から  $1650\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 (Ia) の、 $1200\text{cm}^{-1}$  から  $1500\text{cm}^{-1}$  にピーク中心をもつピークの積分強度 (Ib) に対する積分強度比 (Ia/Ib) が  $1$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素材料。
3. 比表面積が  $1000\text{m}^2/\text{g}$  以上である請求項 1 に記載の炭素材料。  
20
4. 液体窒素温度( $-196^\circ\text{C}$ )における窒素気体の吸着等温線において、相対圧(即ち、窒素圧力(P)の、 $-196^\circ\text{C}$ における窒素飽和蒸気圧( $P_0$ )に対する比:  $P/P_0$ ) $0.5$  以上の範囲で脱着側吸着量と吸着側吸着量との比が  $1.1$  以上であるヒステリシスループを示すことを特徴とする請求項 1 に記載の炭素材料。  
25
5. 請求項 1 に記載の炭素材料からなるガス吸蔵材。
6. 請求項 1 に記載の炭素材料からなる水素吸蔵材。

7. 請求項5に記載のガス吸蔵材を使用してガスを貯蔵することを特徴とするガス貯蔵方法。
- 5 8. 請求項6に記載の水素吸蔵材を使用して水素を貯蔵することを特徴とする水素貯蔵方法。

1 / 3

TPD 5°C/min昇温

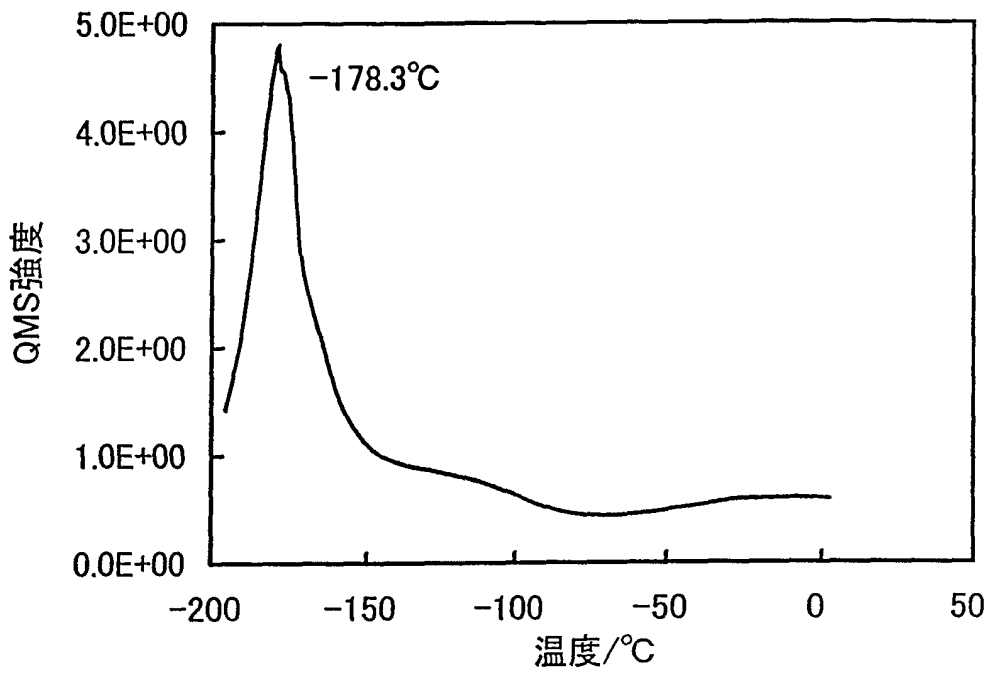


Fig. 1

TPD 3°C/min昇温

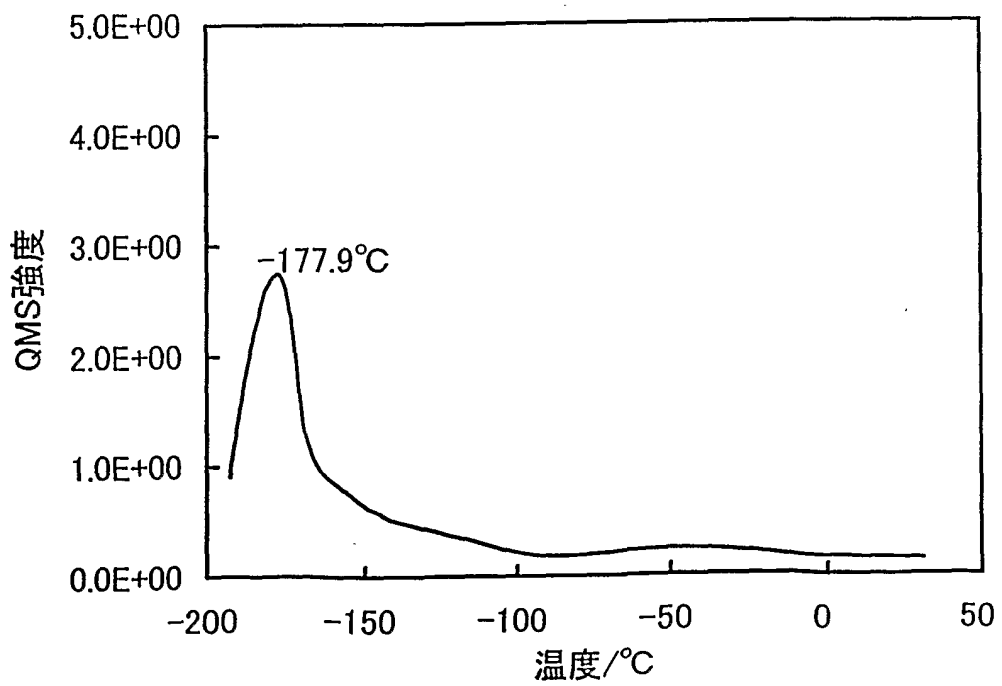


Fig. 2

TPD 5°C/min昇温

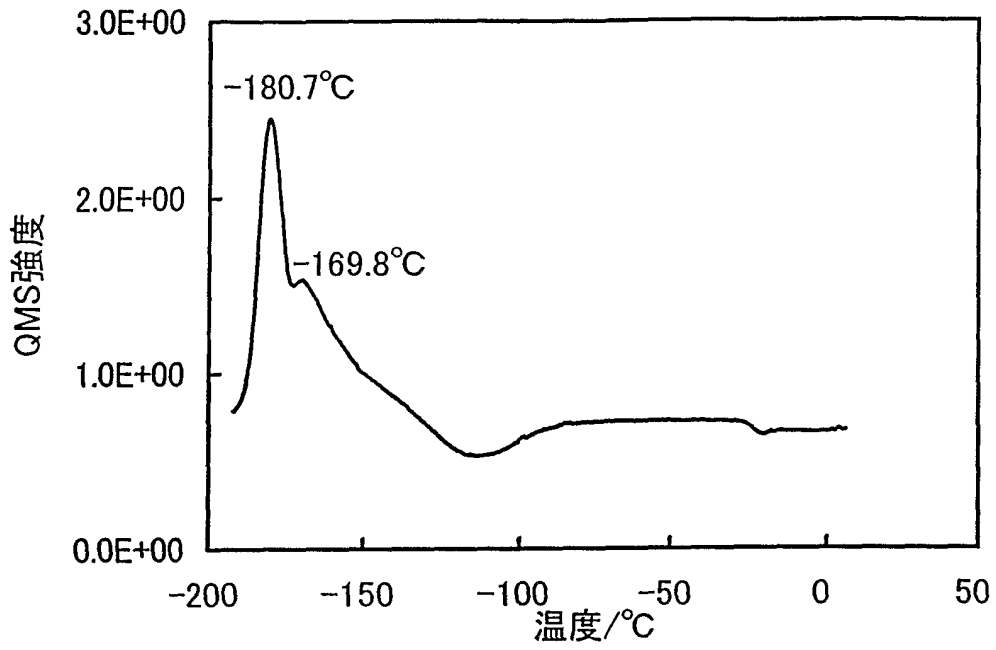


Fig . 3

TPD 3°C/min昇温

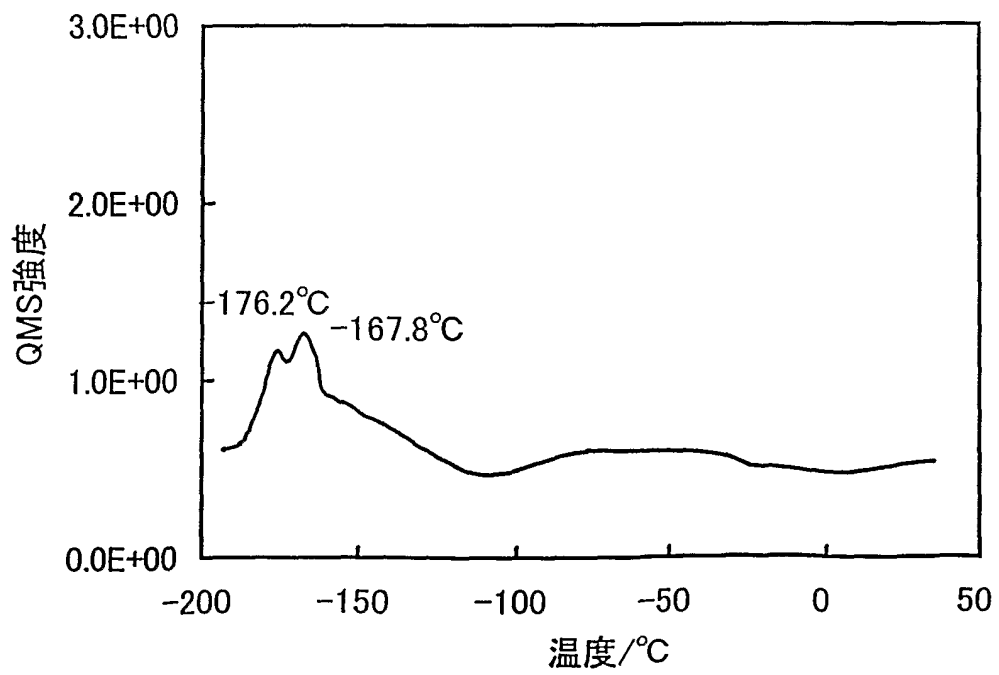


Fig . 4

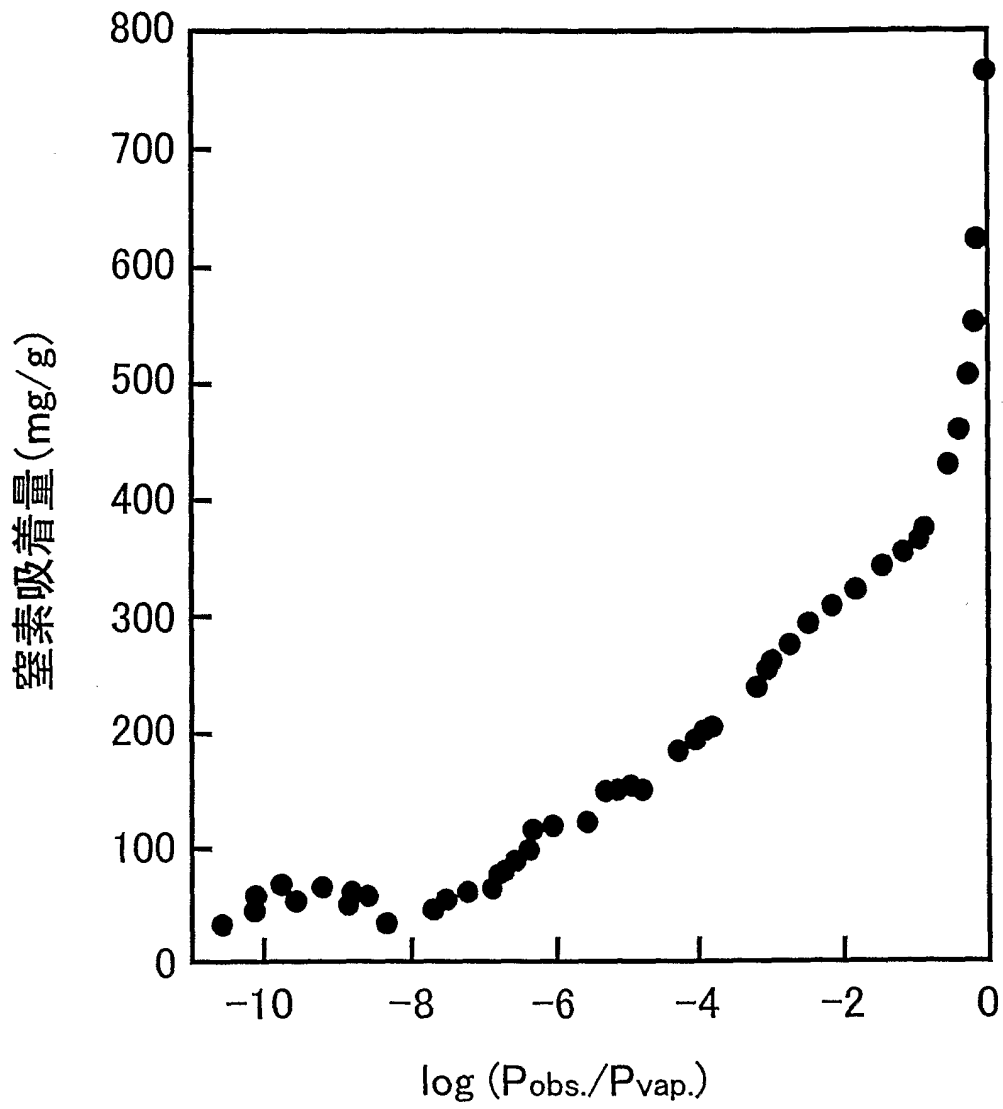


Fig . 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07708

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01J20/20, F17C11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science, JOIS[carbon, amorphous, nanoparticle, nanotube, carbontube, storage, strage, uptake, hydrogen]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/40509 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 July, 2000 (13.07.00), Page 9, line 8 to page 10, line 7; page 8, lines 10 to 13; & EP 1146013 A1 Par. Nos. [0016] to [0021]; Claim 12	1-8
A	WO 99/56870 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 November, 1999 (11.11.99), Claims (Family: none)	1-8
A	WO 99/43613 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 September, 1999 (02.09.99), Claims (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October, 2002 (21.10.02)

Date of mailing of the international search report

12 November, 2002 (12.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07708

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WENLOU WANG, et al., Amorphous-carbon nanotube: The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?, Electrochemical Society Proceedings, 1997, Vol.97, No.14, p.814-824	1-8
P,A	E.JOHANSSON, et al., Hydrogen in carbon nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 17 January, 2002 (17.01.02), Vol.330-332, p.670-675	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01J20/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01J20/20, F17C11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science, JOIS

[carbon, amorphous, nanoparticle, nanotube, carbontube, storage, strage, uptake, hydrogen]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/40509 A1 (大阪瓦斯株式会社) 2000. 07. 13, 第9頁第8行~第10頁第7行、第8頁第10行~第13行、 & EP 1146013 A1, [0016]~[0021]段落、Claim12	1-8
A	WO 99/56870 A1 (大阪瓦斯株式会社) 1999. 11. 11, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-8
A	WO 99/43613 A1 (大阪瓦斯株式会社) 1999. 09. 02, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之



4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WENLOU WANG, et al, Amorphous-carbon nanotube:The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?, Electrochemical Society Proceedings, 1997, Vol.97, No.14, p.814-824	1-8
PA	E. JOHANSSON, et al, Hydrogen in carbon nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 2002.01.17, Vol.330-332, p.670-675	1-8