個別研修（OJT）報告

カーボンナノチューブの水素ガス吸着特性測定システムの開発

伊藤　篤　工学部技術部　第一技術系第一班　電子材料工学講座

1. はじめに

個別研修(OJT)として平成13年7月1日から同年12月31日までの期間に実施したテーマ、「カーボンナノチューブの水素ガス吸着特性測定システムの開発」の成果を報告する。

水素は、理想的なエネルギーキャリアーとして「地球環境の保全とエネルギー源の確保」という重要課題を抜本的に解決する可能性を有している。水素利用技術の中でも高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）は、エネルギー効率が60％と高く有害物質を排出しないなどの優れた特徴から次世代自動車の動力源や家庭用コジェネレーションシステムなど新しい分野を創造し従来の技術では達成出来なかった性能を実現しようとしている。すでに実用化にむけた燃料電池自動車の公道走行テストやカセットボンベで発電するポータブル発電機(250W)も製品化されている。現在、PEFCへの水素ガス供給と貯蔵は、水素吸蔵合金、燃料改質器などの開発が行われているが、より小型軽量で高密度かつ安全で出力制御性に優れたものの開発が待ち望まれている。

2. 目的

本研修では、カーボンナノチューブの水素ガス吸着について、四重極質量分析計を用いて「昇温脱離過程の脱離ガス分子種、脱離量、脱離速度」の直接観察を可能とする測定システムの開発を行い、水素ガス吸着特性の測定と解析技術の習得およびカーボンナノチューブの作製と精製技術の習得を目的とする。

3. 計画

1. 四重極質量分析計による昇温脱離測定装置の設計、製作
2. パーソナルコンピュータによる計測の自動化
3. 昇温脱離法によるカーボンナノチューブの水素ガス吸着特性の解析手法確立
4. アーク放電法によるカーボンナノチューブの作製技術の習得
5. 単層カーボンナノチューブ精製技術の習得

4. カーボンナノチューブと水素ガス吸着

カーボンナノチューブは、炭素六角網面からなるグラフェンシートが円筒状に丸まった直径がナノメートルオーダの物質で、円筒の層数により単層ナノチューブ（SWNT）と多層ナノチューブ（MWNT）に分けられる。単層ナノチューブ（SWNT）の構造モデルと透過電子顕微鏡による観察像を図1に示す。

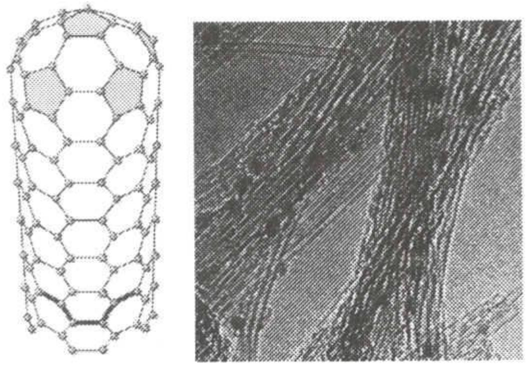

図1　単層ナノチューブの構造モデル　　透過電子顕微鏡による観察像

この構造モデルからも分かるように全ての原子が表面にあり、TEM像からは、SWNTが複数本の束を形成している様子が観察される。古くから吸着剤として使われてきた活性炭などのグラファイト構造と較べると、水素ガスの吸着特性を決定づける2μ未満の細孔が、チューブの内部とチューブの間およびチューブの束表面の溝に存在することが特徴である。このガス吸着の位置と軸方向から見たイメージを図2に示す。

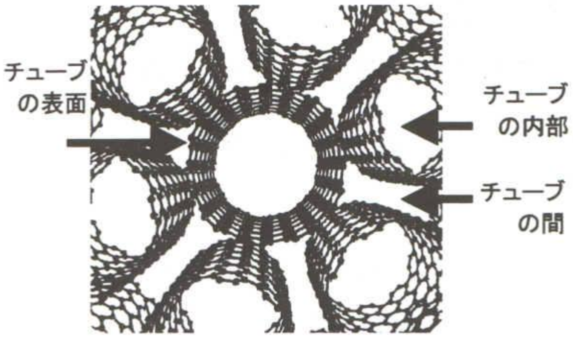

図2 軸方向から見た吸着位置とイメージ

吸着等温線測定などによる評価では、米国エネルギー省が実用化の指標とする 6.5 重量%を上回る報告もされているが、再現性と信頼性のある評価を得るには至っていない。

その原因としては、測定精度の他に試料の適切なキャラクタライズとガスの純度や水分の影響が考えられ、直接に吸着ガスの観察を可能とする測定システムによる吸着状態の解析が必要である。

5. 測定システム

四重極質量分析計による昇温脱離測定装置のシステム設計と製作、調整およびパーソナルコンピュータによる自動制御、測定データ集積プログラムの作成を行った。装置の構成を図3に示し、それぞれの機能ごとにA)～G)のユニット別に説明する。

A) 試料ヘッドおよび加熱、冷却ユニット

カーボンナノチューブは、表面積が大きく吸着性が高いので試料の初期条件を一定にする必要がある。また、かさ比重が小さく微粉末でなので温度の均一性の確保と試験装置内の汚染防止も必要となる。ヒータは、放出ガス量を極限まで押さえるためにセラミックヒータを用い、高温側では、試料の脱ガスができるように＋500℃までの昇温を可能とした。昇温脱離測定時は、開始温度をできるだけ低温にするために冷却源の液体窒素室からの熱ロスが少なくするよう銅とステンレスの部品を組み合わせて構成材とした。実験時間が数時間に及ぶことから液体窒素室は、大容量化と薄いステンレス板を用いて蒸発量を極力押さえた。また、内部に熱シールドを設置し試料ヘッドからの熱放射による温度上昇を低減させた。

B) 高真空用試験チャンバー

試料からの脱離ガスを高感度に検出するために、10^{-7}Paの真空度を実現するよう全ての部品は、ベーキング可能なメタルガスケットを用いた。

また、水素ガスを取り扱うので、危険性を十分認識して漏れ防止とガスセンサーの設置、内部配線の電気絶縁強化を行った。

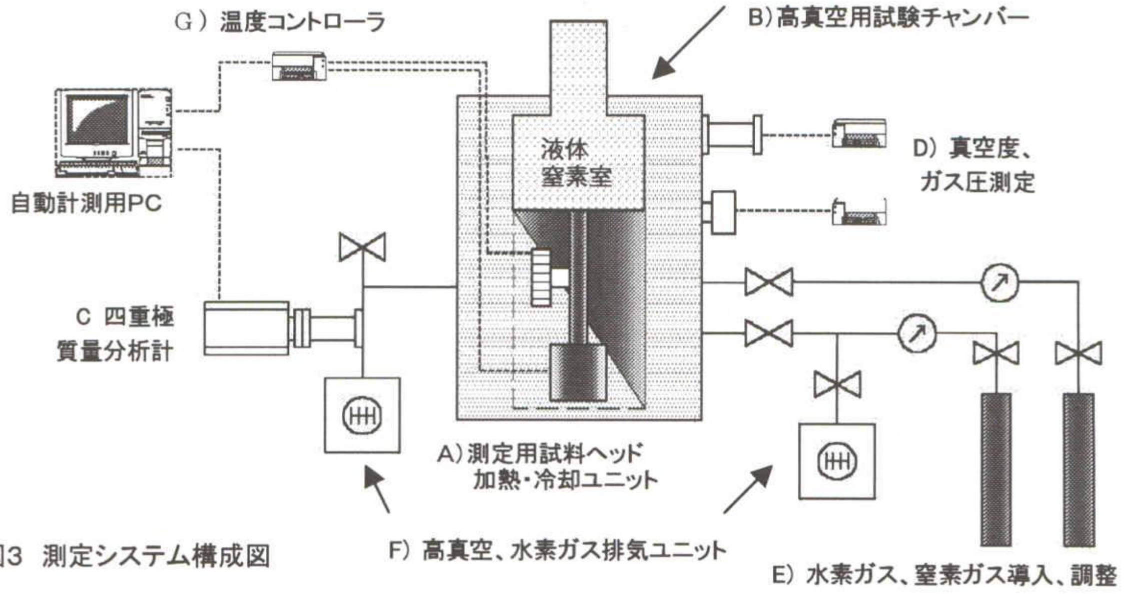

図3 測定システム構成図

C) 四重極質量分析計および測定管用真空ユニット

四重極質量分析計は、balzers 社製 QMS200 Prisma QUADSTAR422 を使用した。

測定は、多重イオン・濃度検出により定性、定量分析が可能で、PCとは、RS-232Cで接続し、制御と測定シーケンスのプログラミングは、機器付属の言語で行う。

プログラムでは、測定時のパラメータ設定(マスナンバー、スキャンスピード、スキャン電圧・電流)と温度データをモニターして測定タイミングの監視と測定トリガを行う。温度コントロールユニットと連携して動作し、設定温度到達時は、マススペクトルの測定とデータの表示、保存を行う。

D) 真空度、ガス圧測定ユニット

水素ガス吸着時の10^{-1}〜10^{5}Paまでのクリスタルゲージと脱離測定時の10^{-3}〜10^{-7}Paまでのイオンゲージの2台の圧力計で分担して測定を行う。

E) 水素ガスおよび窒素ガス導入、調整ユニット

水素ガス吸着時は、一定の圧力と流量で再現性よくガス導入を行う必要がある。窒素ガスは、試料交換時のチャンバー内への水分吸着を低減させるために用いる。

F) 高真空および水素ガス排気ユニット

高感度の脱離ガス測定には、10^{-7}Pa台の高真空が必要であり、メタルダイアフラムポンプとターボ分子ポンプでチャンバーの排気を行う。水素ガス吸着後の排気は、チャンバーと切り離してロータリーポンプで行う。

G) 温度コントロールユニット

昇温脱離測定には、正確に一定の速度で昇温する必要があり、温度コントローラのプログラミング機能で行う。温度コントローラには、CHINO KP1000を使用しPID制御で正確な温度制御ができる。PCとは、RS-232Cで接続し、プログラム言語にVisualBasic を使用した。RS-232Cは、MSCommコントロールを用いてアクセスし、測定の時間と温度の条件設定、温度測定、時間記録、データ保存、グラフ化をExcelシート上に行う。

6. 測定結果

今回、構築したシステムで測定した昇温脱離法によるカーボンナノチューブの水素ガス吸着特性の測定例を図4に示す。これは、マスナンバー2の昇温脱離過程で得られたイオン電流値の温度依存性を示しており、−100℃に観察されたピークは、カーボンナノチューブに吸着された水素ガスが昇温によって脱離したもので吸着量に比例する脱離量は、イオン電流値の大きさに比例すると考えられる。

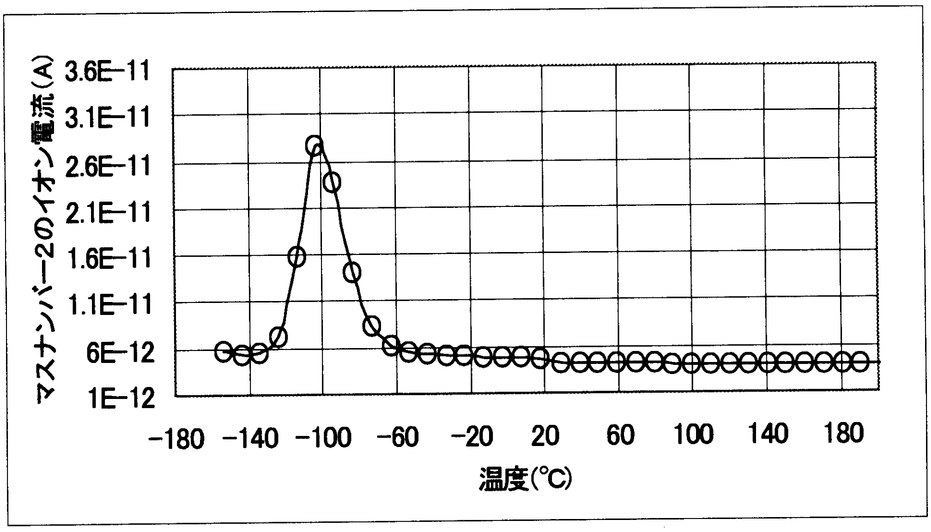

図4 昇温脱離法によるイオン電流の温度依存性

なお、試料は鉄、ニッケルの混合触媒(Fe,Ni,C=1:1:2)を He ガス圧 100Torr の雰囲気で作製した単層ナノチューブ(SWNT)で過酸化水素水と塩酸で精製し平均直径は、1nmである。水素ガスの吸着は、－130℃、1atmで10分間行った後、10^{-6}Paまで排気し4℃／分で昇温脱離測定を行った。

7. アーク放電法による単層カーボンナノチューブの作製

単層カーボンナノチューブを作製した、アーク放電蒸発装置の概略図を図5に示し、以下の手順で作製を行う。

1. 陽極のカーボンコンポジット棒(純度 99.998%、直径6mm、長さ50mm)に直径 3.2mm、深さ30 mm の穴を開け、触媒金属の鉄、ニッケルとカーボンの混合比に応じた量の粉末を入れた後、チャンバー内電極にセットする。同電極は、直線導入機で陰極と直交しアーク放電中の距離が調整できる。
2. 陰極のカーボンコンポジット棒(純度 99.998%、直径13mm、長さ100mm)をチャンバー内電極にセットする。
3. ロータリーポンプとメカニカルブースターポンプによりチャンバーを10^{-2}Paまで排気し、陽極と陰極を接触させた状態で50Aの電流を流し3分間のベーキングを行う。

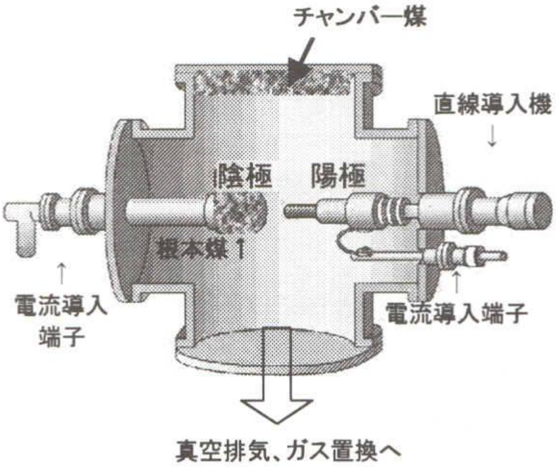

図5 アーク放電蒸発装置の概略図

4. 排気メインバルブを閉じてチャンバー内に He ガスを 100Torr 導入する。
5. 電極間を1～2mm に保ちながらアーク放電(電流70A)を行い、陽極を蒸発させる。
6. 蒸発したカーボンと触媒は、気相中で凝縮して煤となりチャンバー内壁に付着する。上蓋内に付着したものをチャンバー煤として回収する。
7. 陰極とその根本周りに堆積または付着したものを根本煤として回収する。

8. 単層カーボンナノチューブの精製

7. で作成した単層カーボンナノチューブに含まれるアモルファスカーボンと金属触媒を除去するために以下の手順で精製を行う。

1. 過酸化水素水(濃度30%)を煤1gあたり300～400cc加え80℃で5 時間、100℃で1時間の還流を行いアモルファスカーボンなどを除去する。
2. 過酸化水素水と同量の蒸留水を加え遠心分離後、沈殿物を回収する。
3. 沈殿物に蒸留水と塩酸(濃度30%)を加え 12 時間かけて触媒金属を溶かす。
4. 遠心分離と沈殿物回収を2, 3 回繰り返す。
5. ロータリーエバポレータで水分を取り除く。
6. エタノールで洗浄する。

9. まとめ

アーク放電法による単層カーボンナノチューブの作製と精製を行った。四重極質量分析計による昇温脱離測定装置の設計、製作、パーソナルコンピュータによる計測の自動化を行い、水素ガスの脱離スペクトルを観察した。本報告では、ここまでしか実験結果を得られなかった。今後は、測定条件等による基礎データを積み重ねた上で、吸着等温線など他の吸着評価方法との比較を行い吸着特性の解析手法を確立する。

参考文献

・ 齋藤弥八、板東俊治 カーボンナノチューブの基礎
・ 近藤精一他 吸着の科学