

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6729883号  
(P6729883)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1B 3/00	(2006.01)	CO1B 3/00	B
CO1B 32/182	(2017.01)	CO1B 32/182	
CO1B 32/15	(2017.01)	CO1B 32/15	
CO1B 32/184	(2017.01)	CO1B 32/184	
F17C 11/00	(2006.01)	F17C 11/00	A

請求項の数 19 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-537390 (P2018-537390)	(73) 特許権者	504176911 国立大学法人大阪大学 大阪府吹田市山田丘1番1号
(86) (22) 出願日	平成29年8月31日 (2017.8.31)	(73) 特許権者	502340996 学校法人法政大学 東京都千代田区富士見二丁目17番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/031325	(73) 特許権者	500372717 学校法人福岡工業大学 福岡県福岡市東区和白東3丁目30番1号
(87) 国際公開番号	W02018/043634	(74) 代理人	110002332 特許業務法人綾船国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成30年3月8日 (2018.3.8)	(72) 発明者	草部 浩一 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
審査請求日	平成31年4月11日 (2019.4.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-169558 (P2016-169558)		
(32) 優先日	平成28年8月31日 (2016.8.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己触媒能を有する炭素系水素貯蔵材料、その製造方法、その化合物を用いる水素の吸蔵方法及び水素の放出方法、及び水素吸蔵用デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

自己触媒能を有し、化合物中に吸蔵した水素を吸熱せずに放出するか、又は発熱しながら放出する水素吸蔵炭化水素化合物であって、 $V_{111}$ 構造の原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料。

【請求項2】

前記水素吸蔵炭化水素化合物は、炭素及び水素のみで構成されている、ことを特徴とする請求項1に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項3】

前記水素吸蔵炭化水素化合物は、 $V_{111}$ 構造を有するグラフェン又はナノグラフェンである、ことを特徴とする請求項1に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項4】

前記、 $V_{111}$ 構造を有するグラフェン又はナノグラフェンは、 $C_{59}$ セグメント、アルキル基を有する $C_{59}$ セグメント、及び $C_{131}$ セグメントから成る群から選ばれるいずれかのものである、請求項3に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項5】

前記水素吸蔵炭化水素化合物における解離吸着活性障壁は2 eV未満である、ことを特徴とする、請求項1に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項6】

前記水素吸蔵炭化水素化合物における解離吸着活性障壁は1.3 eV以下である、こと

10

20

を特徴とする、請求項 5 に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項 7】

前記水素吸蔵炭化水素化合物は、触媒活性点当たり 2 分子以上の水素分子を吸蔵し、放出することができる、ことを特徴とする、請求項 1 に記載の炭素系水素貯蔵材料。

【請求項 8】

$V_{111}$  構造の原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料の製造方法であって：

炭素系水素貯蔵材料の製造原料である炭化水素化合物を準備する工程と；

炭化水素化合物との反応活性を示すガスの分圧が  $0.5 \times 10^{-7} \sim 0.5 \times 10^2$  Pa となる容器内に製造原料をセットする工程と；

前記炭化水素化合物にイオンビームを照射し、 $550 \sim 650$  で  $2 \sim 5$  秒間アニーリングを行ない、原子欠損を有する炭化水素化合物を形成させる工程と；

$2,000 \sim 2,400$  のアーク状フィラメントで容器内の水素を活性化させる工程と；

前記原子欠損を有する炭化水素化合物を、 $800 \sim 1,000$  で  $5 \sim 10$  分間、上記活性化された水素に暴露する工程と；

を備え、

前記原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料は、自己触媒能を有し、化合物中に吸蔵した水素を吸熱せずに放出するか、又は発熱しながら放出する水素吸蔵炭化水素化合物である、前記製造方法。

【請求項 9】

前記炭化水素化合物は、グラフェン又はその類縁体であることを特徴とする、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記イオンビームは、アルゴンイオンビーム、ヘリウムイオンビーム、クリプトンイオンビーム、及びキセノンイオンビームからなる群から選ばれるものである、ことを特徴とする請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記アルゴンイオンビームを、 $80 \sim 110$  eV で  $2 \sim 5$  秒間照射することを特徴とする、請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の炭素系水素貯蔵材料に、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 15$  MPa で水素を吸蔵させる、ことを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 13】

$0.5 \times 10^{-3} \sim 15$  MPa で水素を吸蔵させた請求項 1 に記載の炭素系水素貯蔵材料を、 $0.5 \times 10^2 \sim 0.5 \times 10^3$  で  $0.5 \times 10^{-9} \sim 0.5 \times 10^3$  秒間加熱することによる、炭素系水素貯蔵材料からの水素の放出方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の炭素系水素貯蔵材料で構築された水素貯蔵部材と；

水素の出し入れ口を備え、前記水素貯蔵部材が収納された状態で密閉内部空間を形成できる容器と；

前記容器内の圧力を制御する圧力制御装置と；

前記容器中の温度を制御する温度制御装置と；を備え

前記水素の出し入れ口に安全弁を有する、

水素貯蔵用デバイス。

【請求項 15】

前記圧力制御装置が加圧制御するとともに、前記温度制御装置が容器中の温度を制御する、ことによって前記水素貯蔵部材に水素を吸蔵させることを特徴とする、請求項 14 に記載の水素貯蔵用デバイス。

【請求項 16】

前記圧力制御装置が前記容器内を常圧に設定するとともに、前記容器内を加熱制御して

前記水素貯蔵部材に吸蔵された水素の放出を開始させ、前記放出の開始後は、前記温度制御装置が前記容器内の温度を制御して前記炭素系水素貯蔵材料に吸蔵された水素の放出速度を制御する、ことを特徴とする、請求項 1 4 に記載の水素貯蔵用デバイス。

【請求項 1 7】

前記炭素系水素貯蔵材料及び基板材料からなる平板状部材の両面間に電圧を印加する電圧印加装置をさらに備え、前記電圧印加装置は印加電圧の極性を反転させることができることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の水素貯蔵用デバイス。

【請求項 1 8】

前記平板状部材を振動させる振動装置をさらに備える、ことを特徴とする請求項 1 7 に記載の水素貯蔵用デバイス。

10

【請求項 1 9】

前記平板状部材に、電磁波、超音波及び粒子線からなる群から選ばれるいずれかを照射することによって水素の放出を加速させる照射装置をさらに備えることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の水素貯蔵用デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自己触媒機能を有する炭素系水素貯蔵材料、その材料を用いる水素の貯蔵方法及びその材料に貯蔵された水素の放出方法、及び水素貯蔵用デバイスに関する。より詳細には、アルカリ金属などを添加する必要がなく、特定の原子欠損と自己触媒能とを有する炭素系水素貯蔵材料及びその製造方法に関する。本発明はまた、前記材料を用いる水素の貯蔵方法及び前記材料に貯蔵された水素の放出方法、及び前記材料を用いる水素貯蔵用デバイスに関する。

20

【背景技術】

【0002】

現代の生活は、電気エネルギーへの依存度が高くなっている。そして、こうした電気エネルギーの供給に当たっては、石油を中心とした化石燃料、原子力材料等が多く使用されているが、原油及び核燃料は海外からの輸入に頼っているのが現状である。

【0003】

一方で、化石燃料の使用によって排出される二酸化炭素が温室効果を生じさせ、温暖化等の環境問題を生じさせていることも知られている。また、新興国におけるエネルギー需要の高まりや、地域の政治情勢が不安定化したことによって、化石燃料の生産量及び価格は不安定な状態にある。

30

【0004】

このような状況の下で、二酸化炭素を排出しないエネルギー源として、水素が注目されるようになってきた。水素は、化学反応を用いた有機系工業製品の生産プロセスにおける副生産物等として供給され、燃料電池の能力を最大限に発揮させる燃料であること、二酸化炭素発生が全くないといった利点を有する。しかし、水素は反応性が高いため、安全を確保しつつ輸送や貯蔵ができる技術、及び貯蔵した水素を効率よく取り出す技術が必要である。こうした技術としては、例えば、水素タンクにガス状または液体状水素を充填し、その後このタンクを輸送する技術（特許文献1参照。以下、「従来技術1」という。）が提案されている。また、水素化物を形成させ、こうした水素化物を液化又は固化に関する技術（特許文献2参照。以下、「従来技術2」という。）が提案されている。

40

【0005】

これまで、様々な炭素材料に分子状又は原子状の水素を吸脱着させる水素吸脱着反応を利用した水素貯蔵材料の開発が進められてきた。水素貯蔵材料の用途としては、自動車、業務用又は事業用の電源、又は家庭用の電源等として使用できる燃料電池への応用研究が進められている。また、近年、水素をエネルギー源として利用する水素化社会の構築に向けた技術開発が急速に進められている。

【0006】

50

こうした炭素材料としては、例えば、グラファイト、活性炭、グラフェン、ナノグラフェン、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素、炭素ナノチューブ、フラーレン類等を挙げることができる。そして、上記のような炭素材料を用いた場合には、アルカリ金属をグラファイトに添加してグラファイト層間化合物を合成すると、優れた水素貯蔵能力を示す水素吸蔵材料（以下、「水素貯蔵材料」ということがある。）が得られることが知られており、実用材料開発の例も知られている（非特許文献1参照。以下、「従来技術3」という。）。

【0007】

また、トルエンなどの有機分子をさらに水素化した有機ヒドライドを合成し、こうした化合物を利用する技術も知られている（特許文献3参照。以下、「従来技術4」という。）。

10

さらに、水素化物を液化又は固化させるために使用する材料として、複合炭素材料を含む種々の炭素系材料が検討されてきた。こうした炭素系材料のうち、比較的広いグラフェンの面構造を有する物質（例えば、水素化グラフェン、グラファン、グラフォン等）と原子状の水素とを接触させると、原子状水素が比較的反応熱が大きい安定な吸着状態（オントップ型吸着構造）を構成することが知られている（非特許文献2参照：以下、「従来技術5」という。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

20

【特許文献1】特開2016 - 94948

【特許文献2】特開2010 - 254491

【特許文献3】特開2015 - 145347

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】"Hydrogen in aromatics. III. Chemisorption of hydrogen in graphite - alkali metal intercalation compounds", T. Enoki, M. Sano, and H. Inokuchi, The Journal of Chemical Physics 78, 2017 (1083).

【非特許文献2】"Direct imaging of monovacancy - hydrogen complexes in a single graphitic layer", M. Ziatodinov, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, and T. Enoki, Physical Review B, 89, 155405 (2014)

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術1は、水素タンクにガス状の水素を充填する技術であって、重量の増大がタンク自体の重さのみである点では優れたものである。しかし、高密度に水素を充填するためには圧力上昇が避けられない。その結果、空気中の酸素等と水素ガスとが反応し、車載で輸送する場合には、事故に巻き込まれたりしたときに、安全性が確保できないという問題がある。また、ボイリングロスが発生することが避けられないため、コストが高くなるという問題点がある。

40

【0011】

また、従来技術2は、水素化物を液体又は固体の状態にしてタンクに充填すると、ガスの状態で充填するよりも多く充填できるという点では優れた技術である。しかし、輸送距離が長くなると容器ごと冷却することが必須であること、また、吸蔵された水素を効率よく取り出せないという問題がある。

【0012】

従来技術3は、水素貯蔵能力という点では優れた発明である。しかし、多くの場合、金属触媒等を併用して活性を向上させないと、低活性エネルギー障壁を持つ構造を有する素材を構築できないという問題点があった。ここで、低活性エネルギー障壁とは、炭素材料のみからなる構造をベースにし、触媒機能を備えた1.5 eV以下という障壁をいう。このこ

50

とは、実用材料として供給されている有機ハイドライドの脱水素反応についても同様であり、グラファン、グラフオン等の水素化グラフェンを利用することを想定した場合も同様の問題がある。

【0013】

従来技術4は、充填に使用する有機ハイドライドを、水素を発生する化学工場等で合成できること、また、液体・有機ハイドライドは安定性が高く安全であるという点では優れた技術である。しかし、一旦有機ハイドライドに吸蔵させた水素を取り出す段階で、エネルギーが必要であるため、例えば、有機ハイドライドに吸蔵させた水素を取り出すためには規模の大きな設備が必要となるという問題がある。

【0014】

このため、水素化物を安全かつ効率的に貯蔵又は輸送すること、さらに、貯蔵された水素を、簡易な操作で効率よく取り出すことについて、強く社会的な要請があった。

【0015】

従来技術5は、水素を安定に吸着させるという点では、優れた技術である。しかし、このオントップ型吸着構造が形成されると、このグラフェンの面から分子状の水素を放出させる際には、1.5 eVを越える脱離反応の活性障壁を越さなければならないという問題点がある。脱離反応の活性障壁が1.5 eVを越えると、水素を放出させるときに高いエネルギーが必要とされ、また、吸熱反応となるために放出効率が悪くなる。

【0016】

水素貯蔵材料用の材料としての炭素系材料は、グラファイト様物質特有の層状構造を活用した高い密度での水素充填の可能性があり、比較的軽い構造であること、炭素対水素比率を最大1:1までとしながら水素化物からの容易な脱離が期待できなくなるような方法が見いだせるだろうという利点を有する。

【0017】

しかしながら、これらの材料系を用いる方法であっても、純粋な炭化水素材料だけでは水素を安定して吸着させることは難しいという問題点がある。また、安定に水素貯蔵状態を室温で維持しつつ、500 以下の温度で、十分な制御を行ないながら容易に水素を放出させることができる材料系は知られていない。

【0018】

このため、純粋な炭化水素材料だけで構成された、活性障壁の低い材料、すなわち、優れた水素の貯蔵能と放出能とを備える材料に対する強い社会的要請があった。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、以上のような状況の下で完成されたものである。すなわち、本発明は、自己触媒能を有する炭素系水素貯蔵材料、及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、上記化合物を用いた、水素の吸蔵方法、水素の放出方法及び水素吸蔵用デバイスを提供することを目的とする。

【0020】

本発明のある態様は、自己触媒能を有し、化合物中に吸蔵した水素を吸熱せずに放出するか、又は発熱しながら放出する、原子欠損を有する水素吸蔵炭化水素化合物であって、 $V_{111}$  構造の炭素系水素貯蔵材料である。ここで、前記水素吸蔵炭化水素化合物は、炭素及び水素のみで構成されていることが好ましく、前記原子欠損は3水素化原子欠損構造 ( $V_{111}$  構造) であることが好ましい。

【0021】

前記水素吸蔵炭化水素化合物における解離吸着活性障壁は2 eV未満であることが好ましく、1.3 eV以下であることがさらに好ましい。また、前記水素吸蔵炭化水素化合物は、触媒活性点当たり2分子以上の水素分子を吸蔵し、放出することができるものであることが好ましい。

【0022】

本発明の別の態様は、 $V_{111}$  構造の原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料の製造方法

10

20

30

40

50

であって：炭素系水素貯蔵材料の製造原料である炭化水素化合物を準備する工程と；炭化水素化合物との反応活性を示すガスの分圧が $0.5 \times 10^{-7} \sim 0.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ となる容器内に製造原料をセットする工程と；前記炭化水素化合物にイオンビームを照射し、 $550 \sim 650$  で $2 \sim 5$ 秒間アニーリングを行ない、原子欠損を有する炭化水素化合物を形成させる工程と；

【0023】

$2,000 \sim 2,400$  のアーク状（幾何学形状として弧状）フィラメント（以下、「線材」ということがある。）で容器内の水素を活性化させる工程と；前記原子欠損を有する炭化水素化合物を、 $800 \sim 1,000$  で $5 \sim 10$ 分間、上記活性化された水素に暴露する工程と；を備え、前記原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料は、自己触媒能を有し、化合物中に吸蔵した水素を吸熱せずに放出するか、又は発熱しながら放出する水素吸蔵炭化水素化合物である、前記製造方法である。

10

【0024】

ここで、水素分圧の下限を「 $0.5 \times 10^{-7}$ 」としたのは、一般的に、超高真空チャンバーのベース圧（実験を始める前の状態の装置圧力）が、装置状態の良いときで $0.5 \times 10^{-8}$ 程度であるため、所定の条件の設定は $10^{-7}$ オーダーとなることによる。また、前記炭化水素化合物は、グラフェン又はその類縁体であることが好ましい。また、前記イオンビームは、アルゴンイオンビーム、ヘリウムイオンビーム、クリプトンイオンビーム、及びキセノンイオンビームからなる群から選ばれるものであることが好ましく、アルゴンイオンビーム又はヘリウムイオンビームであることがさらに好ましい。また、前記アルゴンイオンビームは、 $80 \sim 110 \text{ eV}$ で $2 \sim 5$ 秒間照射することが好ましく、ここで前記所望の原子欠損構造は $V_{111}$ 構造である。

20

【0025】

本発明のさらに別の態様は、上述した炭素系水素貯蔵材料に、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 15 \text{ MPa}$ で水素を吸蔵させる、ことを特徴とする水素貯蔵方法である。

本発明のさらにまた別の態様は、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 15 \text{ MPa}$ で水素を吸蔵させた上記炭素系水素貯蔵材料を、 $0.5 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3$  で $0.5 \times 10^{-9} \sim 0.8 \times 10^4$ 秒間加熱することによる、炭素系水素貯蔵材料からの水素の放出方法である。前記加熱温度は、約 $50 \sim 200$  とすることがさらに好ましい。

【0026】

本発明の別の態様は、上述した炭素系水素貯蔵材料で構築された水素貯蔵部材と；水素の出し入れ口を備え、前記水素貯蔵部材が収納された状態で密閉内部空間を形成できる容器と；前記容器内の圧力を制御する圧力制御装置と；前記容器中の温度を制御する温度制御装置と；を備え前記水素の出し入れ口に安全弁を有する、水素貯蔵用デバイスである。

30

【0027】

ここで、前記炭素系水素貯蔵材料への水素の吸蔵に際しては、前記圧力制御装置が加圧制御するとともに、前記温度制御装置が容器中の温度を制御することによって前記炭素系水素貯蔵部材に水素を吸着させることが好ましい。また、前記炭素系水素貯蔵材料からの水素の放出に際しては、当初は、常圧のまま前記温度制御装置によって容器を加熱制御することによって前記炭素系水素貯蔵部材に吸蔵された水素を放出させる、ことが好ましい。

40

【0028】

前記圧力制御装置が前記容器内を常圧に設定するとともに、前記容器内を加熱制御して前記水素貯蔵部材に吸蔵された水素の放出を開始させ、前記放出の開始後は、前記温度制御装置が前記容器内の温度を制御して前記炭素系水素貯蔵材料に吸蔵された水素の放出速度を制御するものであることが好ましい。

【0029】

前記水素貯蔵用デバイスはさらにまた、前記炭素系水素貯蔵材料及び基板材料からなる平板状部材の両面間に電圧を印加する電圧印加装置をさらに備え、前記電圧印加装置は印加電圧の極性を反転させることができることが好ましい。

50

## 【0030】

上記デバイスは、前記平板状部材を振動させる振動装置をさらに備えることが好ましい。また、前記平板状部材に、赤外光、テラヘルツ光、可視光、紫外光、及びレーザー光からなる群から選ばれる光を照射することによって水素の放出を加速させる光照射装置をさらに備えることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0031】

本発明によれば、吸脱着反応の反応活性障壁が低く、他の構造の炭素系材料では得ることができない自己触媒機能を有する、炭素系水素貯蔵材料が提供される。

また、本発明によれば、上記のような特性を有する炭素系水素貯蔵材料を、簡便かつ効率よく製造することができる製造方法が提供される。

10

さらに、本発明によれば、室温程度の温度では吸着した水素を安定に貯蔵することができ、約180 ~ 約1,500 の温度範囲であれば速やかに吸着した水素を放出することができるため、貯蔵用担体又は輸送用担体として使用することができる、水素貯蔵用デバイスが提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0032】

【図1】図1は、3水素化原子欠損を有する炭素系素材の構造を示す図である。(A)は、上記炭素系素材の構造を示す立体模型の模式図である。(B)は、上記素材の例としてのグラフェンに水素を吸蔵させその後放出が終了したときの高分解能走査型トンネル顕微鏡像である。

20

【図2】図2は、本発明の水素材料として使用し得る分子の構造を示す図である。(A)は立体模型の模式図であり、(B)は分子の構造を化学式であらわした図である。

【図3】図3は、3水素化原子欠損構造を形成する4水素化原子欠損構造からの水素原子表面拡散反応過程を示すグラフである。図中の(A)~(E)は、炭素材料中の原子の遷移状態を示す。

## 【0033】

【図4】図4は、図3の(A)~(E)で示された状態における原子の遷移状態を示す模式図である。

【図5】図5は、3水素化原子欠損構造上への分子状水素の吸着反応過程を示すグラフである。図中の(A)~(C)は、炭素材料中の原子の遷移状態を示す。

30

【図6】図6は、図5の(A)~(C)で示された状態における原子の遷移状態を示す模式図である。

## 【0034】

【図7】図7は、 $V_{111}$ 構造を有する $C_{59}$ セグメントの合成経路の前半を示す図である。

【図8】図8は、 $V_{111}$ 構造を有する $C_{59}$ セグメントの合成経路の後半を示す図である。

【図9】図9は、 $V_{111}$ 構造を有する $n-C_{12}H_{25}$ を有する $C_{59}$ セグメントの合成経路の前半を示す図である。

## 【0035】

【図10】図10は、 $V_{111}$ 構造を有する $n-C_{12}H_{25}$ を有する $C_{59}$ セグメントの合成経路の前半を示す図である。

40

【図11】図11は、 $V_{111}$ 構造を有するグラフェンの合成経路を示す図である。

【図12】図12は、 $V_{111}$ 構造を有する $C_{131}$ セグメントの合成経路を示す図である。

## 【0036】

【図13】図13は、本発明の水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵デバイスを示す模式図である。

【図14】図14は、本発明の水素貯蔵材料から水素が脱離・吸着、表面拡散等したときの反応座標とエネルギーの変動を示す模式図である。

## 【0037】

【図15】図15は、スパッタリング後の典型的な原子欠損を示すSTM像である。(a)は

50

、3回対称軸の突出として最上層のグラファイト層中に存在する、不動態化されていない原子欠損の分布を示すSTM像である。(b)は、試料表面のスパッタリング後の典型的な原子欠損の分布を示す。(c)は、不動態化されていない2つの原子欠損のサブタイプを示す。図15(d)は、不動態化されていない原子欠損を横切る、STMのトポグラフィインプロファイルである。

【0038】

【図16】図16は、単層グラフェンフレークの調製結果の例の光学顕微鏡像である。(a)は、厚さ285 nmのSiO<sub>2</sub>層で覆われたSi基板上に形成された調製されたままの単層グラフェンフレークの光学顕微鏡像である。(b)は、フォトリソグラフィによってAu/r電極を取り付けた後の同じグラフェンフレークの光学顕微鏡像である。

10

【0039】

【図17】図17は、ナノリボン形状にパターニングしたグラフェンが基板上に置かれた構造物の断面図を模式的に示す図である。

【図18】図18は、電界効果トランジスタ(FET)の断面図を模式的に示す図である。

【図19】図19は、グラフェン試料のV<sub>bg</sub>依存性を示す図(その1)である。

【0040】

【図20】図20は、グラフェン試料のV<sub>bg</sub>依存性を示す図(その2)である。

【図21】図21は、V<sub>bg</sub> = +30 Vで、当初のグラフェン試料を、暴露なし、5分、10分、15分及び30分、水素分子に暴露したときの伝導性の背面側電圧依存性を示す。

【図22】図22は、V<sub>bg</sub> = -30 Vで、当初のグラフェン試料を、暴露なし、5分、10分、15分及び30分、水素分子に暴露したときの伝導性の背面側電圧依存性を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下に、本発明を、図1~22を参照しつつ、さらに詳細に説明する。なお、同一の部材には同一の番号を付し、重複する説明を省略するものとする。

【0042】

1. 原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料

(1) 本発明の原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料の特性と構造

本発明は、原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料(以下、単に「水素貯蔵材料」ということがある。)であり、この水素貯蔵材料は、(1)自己触媒反応を有し、(2)化合物中に吸蔵した水素を吸熱せずに放出するか、又は発熱しながら放出するという特性を有する。

30

【0043】

本発明の水素貯蔵材料は、炭素及び水素のみで構成されており、金属を含有させる必要がない。これは、上記水素貯蔵材料を構成する物質の構造自体の特性によるものであり、この点については、後述する。そして、本発明の水素貯蔵材料は、原子欠損を有するグラフェン、ナノグラフェンその他のグラフェン類であることが好ましい。なお、グラフェンの端の構造は、ジグザグ型とアームチェア型の2種類がある。また、グラフェン同士がファンデルワールス力で結合したものがグラファイトである。

【0044】

(2) 本発明の炭素系水素貯蔵材料が有する「自己触媒能」等

40

本発明で使用する原子欠損を有する炭素系水素貯蔵材料は、炭素及び水素のみで構成されている水素吸蔵炭化水素化合物であり、局所的な自己触媒反応を生じさせる構造(以下、「自己触媒構造」ということがある。)を有している。こうした自己触媒構造としては、例えば、グラフェン様構造を有する化合物、多環式芳香族分子その他の炭化水素分子を含む、種々の炭素材料中に局所的に存在する3水素化原子欠損構造を挙げることができる(図1(A)及び図2(A)参照)。

【0045】

「自己触媒反応」とは、以下の反応をいう。すなわち、水素を吸蔵する物質(以下、「水素吸蔵物質」という。)を賦活化することにより、導入された物質中の局所構造が、水素吸蔵時における水素分子の解離と解離した水素原子を物質中の他の部分に拡散させて吸

50



蔵する反応を促進し、水素脱離時においては吸蔵されている水素原子の融合と水素分子の脱離を誘発するという水素吸蔵脱離反応における触媒能をその水素吸蔵物質自体が有している反応を意味する。

【0046】

ここで、上記の定義中、「賦活化することにより」としたのは、表面上にある局所的な構造（以下「局所構造」と呼ぶことがある。）が水素の分子解離と原子融合反応を起こす触媒であり、表面上の他の個所（以下「内部」と呼ぶことがある。）への、又は内部からの原子状水素の拡散が吸蔵と脱離を担うと考えたときに、自己触媒反応を起こしていると言える局所構造を、金属を用いずに、作成する方法を言うためである。こうした金属としては、具体的には、パラジウム等が挙げられる。また、「自己触媒能」とは、自己触媒反

10

【0047】

以下に、3水素化原子欠損構造と触媒能との関係を説明する。

一般的な「触媒」は、反応の前後において触媒自体の構造は不変であるが、化学反応全体の活性を上昇させる機能があることを意味する。本明細書中、グラフェン、ナノグラフェン、及び関連する多環芳香族化合物を、集合的に「グラフェン等」という。

【0048】

グラフェンやナノグラフェンは、 $sp^2$ 結合から作られる蜂の巣格子状の炭素骨格（炭素が相互に結合を作ることで作られる原子の配列）を有している。以下、このような構造を「グラフェン構造」という。グラフェン構造では、ある個所に原子欠損（完全な蜂の巣状構造では本来あるべき炭素原子が一つ失われた欠陥構造）を導入することができる。

20

上記の原子欠損は、イオン化した不活性ガス等を用いたスパッタリング法による欠損導入方法（イオンを照射することで、配列から炭素をたたき出す方法）によって作成することもでき、合成時点からの欠陥部分の導入方法（欠損がある配列を最初から構成法的に作り上げる方法）によって作成することもできる。

【0049】

そして、それぞれの水素の状態に対して適切な温度と水素ガス分圧を設定した条件下で、原子状または分子状の状態にある水素を反応させることにより、導入された原子欠損の部位に3水素化原子欠損（ $V_{111}$ ）を構成することができる。

30

【0050】

この3水素化原子欠損構造では、さらにもう一つの水素分子を吸着させることができ、吸着直後には5水素化原子欠損が生成される。そのとき、もとの水素分子にあった原子間の結合は切れて、分子解離吸着が生じる。この反応に引き続き、5水素化原子欠損を作る5つの水素のうち2つの水素原子は、発達しているグラフェン骨格の内部にある炭素直上への吸着状態（オントップ型吸着と呼ばれる吸着状態）となるように、「表面拡散反応」（マイグレーション）を起こすことがある。ここで、「マイグレーション」とは、グラフェン骨格上を拡散するように吸着位置を変更することをいう。吸着した水素原子のうち2つが移動した結果、後には3水素化原子欠損が残される。

【0051】

水素拡散の結果として3水素化原子欠損が復活すると、その後、3水素化原子欠損を利用した水素分子の解離吸着反応が再び起こり、全体として連続した分子解離吸着が生じる。すなわち、一つのグラフェン骨格上に連続して水素解離吸着を起こさせることが出来るため、3水素化原子欠損は、水素分子の解離吸着反応に関する触媒能を有すると言える。

40

【0052】

グラフェン等は六員環からなる蜂の巣格子状の炭素配列において、欠陥を持たないときには、水素分子の吸着に対して強い活性を示さず、不活性である。ここで、原子欠損構造自体を、グラフェン構造の一部分であると考え、この局所的な原子構造は広義の官能基と考えることができる。すなわち、上記のようにして3水素化原子欠損構造をグラフェン等に導入することで、水素分子の分子解離吸着がよく進行するように反応の促進を実現

50

し、結果として大量の水素を容易にグラフェン骨格に吸着させることができるようになる。

【0053】

また、上述した3水素化原子欠損と5水素化原子欠損が媒介する、水素の脱離反応に着目すると、これは、上記の水素の吸着反応の逆反応である。すなわち、上記のマイグレーションが逆方向に起こることから、水素化原子の欠損を媒介として、吸着された水素原子を含むグラフェン等から分子状の水素が脱離する化学反応を促進する、触媒能が現れることになる。このとき、吸着された水素原子を含むグラフェン等が、水素を吸蔵した出発物質（水素の貯蔵状態にある物質）となる。

そして、5水素化原子欠損から水素分子の脱離を通した3水素化原子欠損に至る反応を通して、水素の脱離を全体として促進する触媒効果が表れる。

10

【0054】

以上で述べた原子欠損を、上記のアルゴンイオン等の不活性ガスイオンを用いたスパッタリング法で形成するために、グラフェン構造を有する化合物を用意し、その化合物に原子欠損を形成し、さらに水素化処理を行うことで、3水素化原子欠損を形成する。この方法で作られる物質は、その用途として上述した自己触媒能を有する。そして、このような3水素化原子欠損を形成するという調製を行う処理方法を、自己触媒能の賦活化法と呼ぶ。

【0055】

ここで、グラフェンとは、原子1個分の厚みを有する2次元シート状の物質であり、 $sp^2$ 炭素による六員環（蜂の巣状）構造を有している。本明細書中では、上記の $sp^2$ 炭素同士が結合した蜂の巣状構造（以下、「ハニカム構造」ということがある。）が、本発明で使用する炭素系水素貯蔵材料中に存在しているとき、その構造を局所グラフェン様構造と呼ぶものとする。

20

【0056】

すなわち、前記局所グラフェン様構造は、最小単位として12個の $sp^2$ 炭素で形成されており、かつ、その中心に3水素化原子欠損構造を構成するようになっている。このような構造を $V_{1,1}$ 構造といい（図1（A）参照）、この構造を有することによって、後述する水素の吸着反応及び/又は脱離反応の際の活性障壁が低下する。

【0057】

上図1（A）に、述べた自己触媒構造を有する水素吸蔵炭化水素化合物の一例を、高分解能走査型トンネル顕微鏡を用いて観察した顕微鏡像を示す。この像から、上記炭化水素化合物が、図1（A）に示すような原子欠損を有する構造を有していることが示され、局所構造として自然界にこの自己触媒構造があることが裏付けられる。

30

【0058】

また、上記のような3水素化原子欠損構造は理論的にも特定され、理論シミュレーション方法によっても裏付けられている。この理論シミュレーションを用いると、電子計算機を用いて、反応経路上における炭素材料及び水素の原子核位置の変化経路を特定すること、及びそのエネルギーが無限大には至らないことを確定することができる。そして、反応経路は、その活性障壁の上限を与える経路を一つ同定できていることをもって確定される。

40

【0059】

理論計算の結果から、原子欠損構造を有する炭素系化合物を原子状水素、分子状水素に曝露することにより、4水素化原子欠損構造が形成されること、水素がグラフェン様構造を有する化合物の面上へ表面拡散をすること、及びこの表面拡散を通じて3水素化原子欠損構造が高い選択性をもって形成されることが示される。

【0060】

そして、実験的にも、炭素系材料中に4水素化原子欠損と3水素化原子欠損とが共存すること、そして、炭素系材料の表面上に拡散した水素が存在することがわかっている。これらの実験的、理論的証明により、3水素化原子欠損の合成方法が明らかになっている。

50

## 【 0 0 6 1 】

ところで、上記のような炭素材料に吸着した水素は、材料の表面で拡散を生じることが知られており、経路に依存するが、表面拡散のエネルギー障壁はおよそ1.5~1.7 eV程度とされている。そして、反応過程は、外部の水素分圧で調整される。

## 【 0 0 6 2 】

ここで、室温(300 K)において、水素が吸着している炭素系材料から放出されるのに要する遷移時間と、その際のエネルギー障壁(活性化エンタルピー  $H$ 、以下、「脱離活性化エネルギー」ということがある。)を下記の表1に示す(Energy Barriers and Rates - Transition State Theory for Physicists, D. C. Elton著参照)。

## 【 0 0 6 3 】

【表1】

$\Delta H$ (kcal/モル)	活性障壁 $\Delta H$ (eV)	遷移時間 $\tau_{1/2}$
5	0.22	30ナノ秒
10	0.43	2.60マイクロ秒
15	0.65	12ミリ秒
20	0.86	57秒
25	1.1	3.2日
30	1.3	41年

## 【 0 0 6 4 】

表1から明らかのように、 $H = 1.3$  eVの場合、遷移時間は室温で41年であるから、事実上反応が起こらないことを示している。このことは、輸送時の安定性を示唆する。一方で、上記表1には記載されていないが、180 (500 K)での遷移時間は57秒であり、容易に水素が発生することが示されている。

## 【 0 0 6 5 】

ところで、室温における種々の炭素系材料への水素の吸着/脱離反応を、幾つかの例を挙げて以下に説明する。まず、有機ハイドライドとして、トルエンを用いた場合の水素の吸着/脱離反応は下記式(1)のように表される。

## 【 0 0 6 6 】

## 【数1】



## 【 0 0 6 7 】

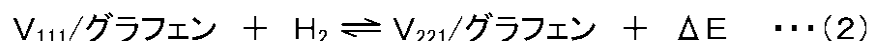
上記式1中、 $E$ は水素の脱離活性化エネルギーを表し、 $E > 0$ の場合には、メチルヘキサンからの水素分子の脱離が吸熱反応であることを意味している。上記式1の反応を真空中で行った場合には、 $E$ が実測値で2.14 eV、GGA(Generalized gradient approximation(一般化勾配近似))による計算値で2.68 eVと高いため、このままでは反応が事実上起こらないことがわかる。このため、反応触媒を備えた小型のプラントを使用しないと、トルエンに水素を吸蔵させてメチルシクロヘキサンにすることはできても、その逆反応のときに水素を取り出すことができないことになる。

## 【 0 0 6 8 】

これに対し、 $V_{111}$ 構造を有するグラフェンと水素とを室温で反応させた場合には、水素の吸着/脱離反応は下記式(2)の通りとなる。

## 【 0 0 6 9 】

## 【数2】



## 【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

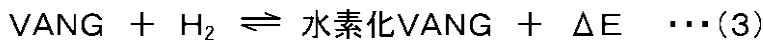
上記式 2 では、LDAによる計算値で  $E$  が  $0.03 \text{ eV}$  と低く、ゼロ分圧でほぼ可逆反応となるため、グラフェンに吸着された水素を容易に取り出すことができることがわかる。

【0071】

また、水素化原子欠陥構造を与える芳香族分子 (VANG: Vacancy - centered hexagonal armchair nanographene) と水素とを室温で反応させた場合には、下記式 (3) のように示される。ここで、VANGの分子構造は図2 (B) に示すように安定であり、水素分子との反応活性障壁はグラフェンと同程度である。

【0072】

【数3】



10

【0073】

上記式 3 の場合には  $E$  が  $-0.46 \text{ eV}$  となって、有機ヒドライドを用いた上記式 1 の場合と符号が逆になっており、水素化状態から水素脱離への反応エネルギーが発熱反応と推測される。このことは、後述する自己触媒能が付与されていることを表す。また、水素が上記のような炭素材料から脱離するときの活性障壁は、計算上、およそ  $1.3 \text{ eV}$  となる。このことは、安全に輸送することができることを意味する。

【0074】

3水素原子欠陥構造 ( $V_{111}$ ) を有する多環式芳香族化合物の一例を図2 (A) 及び (B) に示す。図2 (A) 中、 $V_{111}$  の周囲に結合している水素原子と、ハニカム構造を形成している炭素上に拡散した水素とを別々に示す。

20

【0075】

図3 及び 4 に、表面拡散を経由した3水素化原子欠陥がどのように生成されるかをシミュレーションした結果を示す。ここで、上述したような3水素化原子欠陥構造を有するグラフェンに水素が吸着した後、図3 中の (A) ~ (E) のエネルギーにあるときの状態を、図4 (A) ~ (E) に模式的に示す。図4 (A) に示すように、水素原子がある炭素 1 に結合し、その後隣接する別の炭素 2 に移動し、さらに別の炭素 3 へと移動して拡散する。

【0076】

次に、3水素化原子欠陥を有する炭素系材料上での分子状水素の吸着/脱離反応の反応過程を説明する。まず、図5 に、3水素化原子欠陥を有する炭素系材料に対する分子状水素の反応を、活性障壁の推定値として示す。図6 (A) ~ (C) には、図5 中のある活性障壁の状態にあるときに、水素分子の吸着がどのようにして起きているかについての模式図を示す。これらの模式図に示すように、5水素化原子欠陥構造が形成されていることが示唆され、その際の活性障壁は  $1.3 \text{ eV}$  強であることが明らかになっている。

30

【0077】

そして、水素分子が吸着する反応の前後の全エネルギーの差異を見ると、 $0.03 \text{ eV}$  というわずかな減少のみを示している。このことから、5水素化原子欠陥構造の生成エネルギーが極めて小さいため、この反応が可逆反応になることが分かる。

【0078】

次に、本明細書における「自己触媒反応」とは、水素を吸蔵する物質構造自体が、水素を吸蔵する反応の前後で触媒能を有しており、その物質の構造中に含まれる原子のマイグレーション (表面拡散反応) を伴って分子解離吸着を誘発することを意味する。具体的には、上記の3水素化原子欠陥構造が局所グラフェン様物質中に存在すると、以下のような反応が起こる。

40

【0079】

すなわち、1分子の水素分子が3水素化原子欠陥構造と反応する過程 (反応素過程) において、3水素化原子欠陥構造の上に水素が吸着し、5水素化原子欠陥構造が使用した炭素系材料の炭素構造中に形成され、その後、上記炭素構造上で水素が拡散し、水素が上記炭素系材料中に吸蔵される。水素が放出されるときは、この逆反応が起こる。そして、「自己触媒反応」という特性を有する結果、水素を吸蔵した後に得られる反応生成物におい

50

ても、局所的に触媒能を有する構造が「回復される」ことを意味する。

【0080】

上記自己触媒能を、例えば、以下のようにして炭素系材料に付与し、本発明の炭素系水素貯蔵材料を製造することができる。このような活性の付与を、以下、「賦活化」ということがある。

【0081】

## 2. 炭素系水素貯蔵材料の製造方法

本発明の炭素系水素貯蔵材料は、(a1)製造原料を準備する工程と；(a2)所定のガス分圧となるように調整した容器内に製造原料をセットする工程と；(a3)原子欠損を有する炭化水素化合物を形成させる工程と；(a4)容器内の水素を原子状水素とする工程と；(a5)原子状水素に暴露する工程と；を備える方法によって製造することができる。

10

【0082】

上記の工程(a1)で使用する製造原料としては、グラフェン又はその類縁体(以下、「グラフェン等」とも記す)を例示することができる。こうしたグラフェン等は、以下のようにして合成することができる。第1に、ナノグラフェンを化学的に合成し、その後、スパッタリング処理と水素導入を行える装置とを用いて賦活化する、という方法で合成することができる。

【0083】

ナノグラフェン分子(多環芳香族炭化水素、「PAH」と呼ばれることがある。)合成方法の詳細として、例えば、図7の化合物D1、図9の化合物D2、図12の化合物D4等の前駆体を合成し、得られた前駆体を自己会合させてナノグラフェンセグメントを合成することができる(参考文献1:Acc. Chem. Res., 41, 511-520(2008)。)。また、図7及び図8に示す反応スキームに従って、図7に示す化合物A1から図8の上段に示すC<sub>60</sub>セグメントを合成することができる(参考文献2:Angew. Chem. Int. Ed. 44, 5592(2005)、参考文献3:Angew. Chem. Int. Ed. 37, 2696(1998)等)。

20

こうした合成方法によれば、酸化的環化付加反応を起こした試料をアルゴンガス中などで処理することにより粉末状試料としてナノグラフェン分子を得ることが出来る。

【0084】

例えば、出発物質として、テトラフェニルシクロペンタジエノン(製品コードT1062、東京化成工業(株)製)と1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジイン(製造元コード320-49913又は324-49911、(株)ワコーケミカル製)を用い、ジフェニルエーテルを用いた第1ディールス-アルダー反応をさせて化合物B1を得る。その後、上記化合物AをTHF中でnBu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>を用いてトリメチルシリル基を除去し、ジフェニルエーテルを用いた第2ディールス-アルダー反応をさせ、化合物D1を得る(図7)。

30

【0085】

引き続き、Cu(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>を用いた脱水素環化反応させることによりC<sub>60</sub>セグメント1を得ることができる。得られたC<sub>60</sub>セグメント1をアルゴンイオンでスパッタリングすると、C<sub>59</sub>セグメント1が得られ、このC<sub>59</sub>セグメント1に水素添加を行なうことによって、V<sub>111</sub>構造を有するC<sub>59</sub>セグメント1が得られる(図8参照)。

【0086】

また、別の合成方法として、図9に示すジアルキルテトラフェニルシクロペンタジエノン(化合物A2)と1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジインとを出発原料として、C<sub>60</sub>セグメント1の合成と同様の反応をさせ、n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>を有するC<sub>60</sub>セグメントを合成することができる。得られたn-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>を有するC<sub>60</sub>セグメントをアルゴンイオンでスパッタリングしてn-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>を有するC<sub>59</sub>セグメントとし、この化合物に水素添加を行なうことによって、V<sub>111</sub>構造を有するn-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>を有するC<sub>59</sub>セグメントを得ることができる(図10)。

40

【0087】

また、小さな単層グラフェンフレークの合成は、参考文献[Nature, 466, 470-473(2010); Nature, 531, 489-493(2016); Acc. Chem. Res., 41, 511-520(2008)]に記載さ

50

れているように、原料物質を入手して、ステンレス等の金属容器またはガラス容器の中に適切な形態で配置された金の薄膜を用意し、その表面上に10, 10' - ジプロモ - 9, 9' - ビアントラセン等を導入して温度を上昇させる熱処理を行うことで合成することができる。例えば、出発物質である9, 10 - ジプロモアントラセンを約200 で加熱して重合させると、10, 10' - ジプロモ - 9, 9' - ビアントラセン（シグマルドリッチ合同会社の製品）を得ることができる。得られた10, 10' - ジプロモ - 9, 9' - ビアントラセンを約400 で処理するとグラフェン構造を有する重合体が得られる。

【0088】

引き続き、この重合体を上記の方法で採用されているのと同様の工程でアルゴンイオンでスパッタリングし、その後水素添加を行なうことによって、 $V_{111}$ 構造を有する重合体を得ることができる（図11参照）。このようにして得た、粉末状ナノグラフェン分子や金属表面上の小さな単層グラフェンフレークを、スパッタリング処理と水素導入を行える装置を用いて処理することにより、 $V_{111}$ 構造を有する水素吸蔵物質を得ることが出来る。

10

【0089】

また、図12に示す出発 dendrimer 物質を用いて、 $C_{132}$ セグメントを合成し、上記2つの方法で採用されているのと同様の工程でアルゴンイオンでスパッタリングし、その後水素添加を行なうことによって、 $V_{111}$ 構造を有する $C_{131}$ セグメントを得ることができる。

【0090】

第2に、結晶性の分子（分子結晶）を用いた熱分解によって、触媒を用いることなく薄膜グラファイト、もしくは多積層グラフェン構造を有する化合物を得て、これを機械的方法で裁断・剥離等した後に、スパッタリング法により原子欠損を形成し、その後の原子状（又は分子状）水素に暴露して $V_{111}$ 構造を有する水素吸蔵物質を合成することができる。

20

【0091】

例えば、フィルム状結晶性ポリイミドなどの重合炭化水素を、1,000~1,500 の温度範囲で熱処理し、引き続き2,500~3,200 の温度範囲で熱処理することにより、炭素化又はグラフェン化をし、薄膜グラファイト又は多積層グラフェン構造を有するグラフェン等を得ることができる（参考文献4：炭素，251，2-10（2012）、参考文献5：Carbon 30，255-262（1992）、参考文献6：生産と技術 66，88-91（2014））。

こうして得られた試料を、酸化シリコン面上で剥離するか、又は機械的方法で裁断・剥離する等してグラフェン面を作成する。その後、このグラフェン面を賦活化するために、スパッタリング法を用いて原子欠損を形成させ、引き続き原子状（又は分子状）水素に暴露して $V_{111}$ 構造を有する水素吸蔵材料を合成することができる。

30

【0092】

第3に、出発物質の調整と反応条件を調整した爆轟法によって、ナノグラフェン構造を有する化合物を得ることができる。この方法は大量生産に適している。

【0093】

第4に、触媒効果を持つ金属基板上に原料となる炭化水素ガスを供給して加熱し、基板上にグラフェンを化学気相法（CVD）で合成する方法により、グラフェンまたはグラファイトを得ることができる。

【0094】

このとき基板としてミラー指数の高い面を持つ単結晶基板を用いることにより、小さな単層グラフェンフレークを合成することができる。このナノグラフェンリボンは一般に基板との強い相互作用によって、グラフェンとしての特徴ある電子構造が失われていることが光電子分光や高分解電子線エネルギー損失分光によって明らかになっている。水素などの低分子の化学種を導入して小さな単層グラフェンフレークと金属基板の間にマイグレーションさせることにより、基板と小さな単層グラフェンフレークとをデカップルさせたり、アルカリ性の水溶液に浸漬し、又はさらに電気分解を行って水素などのガスを基板 - ナノグラフェン界面にて発生させることにより、気泡による力学的な効果を加えて基板から分離し、別の基板などに転写して、グラフェンとしての性質を保った小さな単層グラフェンフレークを合成することができる。

40

50

## 【0095】

典型的にはTiC等d電子の寄与によって有機分子の分解反応に対する触媒効果を期待できる金属又は金属化合物の単結晶を高指数面の方向に切り出し、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9}$  Paの超高真空下において1,000 ~ 2,000 に加熱したのち、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  Paの不活性ガスを導入してイオンスパッタリングを行う。このプロセスを繰り返し行って、低速電子線回折による表面構造の確認を行いながら表面の清浄化をする。

## 【0096】

このプロセスでTiC(410)などの良く定義された高指数を持つ清浄表面が得られると、数nm程度のテラス(平坦部)とステップ(段差)とが繰り返し現れる階段状表面構造を形成することができる。このような原子レベルで制御された数nmオーダーの階段状表面構造に対して、エチレンガスなどの炭化水素分子を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$  Paの圧力で導入して、800 ~ 1,500 の温度で加熱することにより、上記テラスと同じ幅を持つ小さな単層グラフェンフレイクが合成される。この方法によれば、使用する基板の面指数を変えることにより、1 nm 単位で幅制御された小さな単層グラフェンフレイクを合成することが可能である。

## 【0097】

第5に、爆轟法でナノダイヤモンドを得たのちに、ナノグラフェンに変換する方法によりナノグラフェンを得ることができる。爆轟法で得られるナノダイヤモンドは、5 nm程度のダイヤモンド構造を持つコア部分とアモルファスカーボン様構造を持つ表面のシェル部分とからなるナノ粒子である。ステンレス製密閉容器等の中での爆轟中に発生する高温高圧条件は、非常に短い時間だけ発生することから、ダイヤモンド構造の成長が抑制され、比較的均一な粒径分布を持つダイヤモンドのナノ粒子(ナノダイヤモンド)が得られる。

## 【0098】

ナノダイヤモンドは、ダイヤモンドが元来、室温大気圧条件での炭素単体の相図において熱力学的に不安定な構造であるうえ、ナノ粒子に特徴的な高い表面積に由来して容易に構造緩和しやすいことから、加熱又は電子線その他の粒子線を照射することにより、室温大気圧条件での安定構造であるグラフェン構造に緩和する。

## 【0099】

また、爆轟に使用する火薬に含まれるニトロ基などに由来する窒素原子がダイヤモンド格子中に欠陥として存在するほか、爆轟容器の構造材に含まれる鉄などが不純物としてナノダイヤモンド表面のアモルファスカーボン中又はナノダイヤモンド粒子間に存在しており、これらもナノダイヤモンドをナノグラフェンに変換することに寄与するものと考えられる。

## 【0100】

典型的には、ナノダイヤモンドを真空中又はアルゴンその他の不活性ガス雰囲気中で1,300 ~ 1,700 の温度で加熱することにより、容易に数nmのサイズを持つナノグラフェンを合成することができる。このとき、前駆体のナノダイヤモンドをイソプロパノールに分散して1~10 Vの電圧を印加して10~100 秒間の電気泳動蒸着(Electrophoretic deposition; EPD)を行ない、グラファイトなどの耐熱性の基板に蒸着させてから加熱することにより、さらに分散性の高い状態でナノグラフェン試料を得ることもできる。また、EPDの際に、100 mlのイソプロパノールに対して、1~10 mgのヨウ素又は1~10 mlのアセトン、水などの添加剤を加えてもよい。

## 【0101】

第6に、活性炭素繊維(Activated Carbon Fibers; ACFs)からグラファイト又はナノグラフェンを得ることができる。活性炭素繊維は、繊維状の樹脂などを炭化し賦活化することにより得られる活性炭であり、その基本構造はナノグラフェン構造である。ナノグラフェンが数層積層された構造をナノグラファイトドメインという。合成方法又は処理方法にも依存するが、ACFsは、概ね数 nm程度のナノグラフェンで構成されたナノグラファイトドメインが、3次元的にランダムにネットワークを形成した構造となっている。ナノグラファイト同士の間には、ナノグラファイトと同程度のサイズを持つナノスペースが存在

10

20

30

40

50

するため、通常の活性炭素よりも非常に大きな比表面積（最大で～3000 m<sup>2</sup>/g）をもち、その構成炭素原子のほとんどが表面に露出しているという特徴を持っている。

【0102】

ACFsは、セルロース、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、ピッチなどを前駆体として合成される。セルロース系ACFsはビスコースレーヨンを、ポリアクリロニトリル系ACFsはアクリル繊維を、フェノール系ACFsはノボラックを熔融紡糸した後酸性触媒下ホルムアルデヒドで硬化させて得られるフェノール樹脂繊維を、それぞれ前駆体とする。これらの前駆体と、空気などの酸化性ガス雰囲気中、200～300 で加熱して酸化させると、環化反応により分子構造が変化して不融化する。この不融化物を、不活性ガス中で600～1,300 で加熱して炭素化させた後、水蒸気等の雰囲気下で700～1,000 で加熱することにより賦活化して合成する。

10

【0103】

ピッチ系ACFsの場合は、石油ピッチを一般のピッチよりもさらに熱処理を進めて液晶成分の比率を55～65%まで上昇させた高融点のピッチを前駆体として使用する。この高融点のピッチを熔融させ、射出等によって紡糸する。得られた糸を酸化性ガス雰囲気中での150～400 にて熱処理して不融化した後に、不活性雰囲気中にて800～1,200 で炭素化し、これを水蒸気中などで加熱することにより賦活化して合成する。

【0104】

ここで、グラフェンは上述した通りであり、グラフェンの類縁体とは、グラフェンが有するハニカム構造を最適な表面積として分子内に有するグラファイト様物質、カーボンナノチューブ、各種フラーレン等を含む。そして、上記工程(a2)でこれらの材料をセットして、容器内のガス分圧が $0.5 \times 10^{-7} \sim 0.5 \times 10^2$  Pa（以下、本明細書中では、この範囲を「真空」という。）となるように調整する。ガス分圧をこのような範囲とするのは、工程(a2)は、(a3)におけるイオンビーム照射による単原子欠損導入の前段階の処理であって、単原子欠損の生成効率がよいからである。また、後述する上記工程(a3)で、2極DCグロー放電スパッタリング装置、マグネトロンスパッタ装置等を使用した場合を考慮したためである。なお、上記工程(a2)におけるガス分圧は、水素ガス単独ではなく、混合ガス分子のものである。

20

【0105】

次いで、上記工程(a3)では、前記炭化水素化合物にイオンビームを照射し、その後アニーリングを行なうことによって、所望の原子欠損構造を有する炭化水素化合物を形成させる。ここで、上記イオンビームは、化学的に不活性なガスをイオン化したものであることが、炭素系材料の構造を基本的に維持したまま物質の特性を変化させることができることから好ましく、アルゴンイオンビーム、ヘリウムイオンビーム、クリプトンイオンビーム、及びキセノンイオンビーム等を使用することが単原子欠損を効率よく生成できること、及びコストの面から好ましい。

30

【0106】

また、前記イオンイオンビームは、80～110 eVのイオンエネルギーで2～5秒間照射することが、所望の原子欠損構造を形成させる上で好ましく、この照射によって前記所望の原子欠損構造が形成される。

40

【0107】

アニーリングは、約550～約600 で行うことが作業効率の面から好ましく、約600で行うことがさらに好ましい。

【0108】

次いで、上記工程(a4)では、約2,000～2,400 のアーチ状フィラメントで容器内の水素を活性化させることが、上記の原子欠損構造を水素化するのに十分な濃度の原子状水素を発生させることができることから好ましい。ここで、前記フィラメントは、タングステン製、モリブデン製、又はタンタル製のものを使用することが、水素の熱解離機能が高い点、及び処理作業の安定性の点から好ましい。なお、ニクロム製又は鉄クロム製の線材は、2,000 以上の加熱には向かず、2,000 未満の温度では水素がほとんど解離しなく

50



なると考えられるからである。

【0109】

引き続き、上記工程(a5)では、前記原子欠損を有する炭化水素化合物を、約800~1,000で約5~約10分間、上記のアーチ状フィラメントを用いて活性化された水素に暴露して水素化処理を行う。また、この時の上記の容器内の水素分圧は、 $0.5 \sim 2 \times 10^{-2}$  Paとすることが、十分に孤立した $V_{111}$ 構造を形成させる上で必須である。この水素化処理によって、上記のようにして形成された原子欠損構造部分に原子状水素又は分子状水素を導入することができ、自己触媒能を付与した、 $V_{111}$ 構造をもつ、本発明の炭素系水素貯蔵材料を製造することができる。

【0110】

こうした自己触媒構造が反応終状態で回復されると、多段階で水素の吸着及び/又は脱離が起こる。また、原子欠損一つ当たり、少なくとも4つ以上の水素分子が吸着及び/又は脱着が起きた場合、 $V + 3H_2 \rightleftharpoons V_{222}$ まででは、発熱反応を伴う水素の放出は起こらないものと予測されている。

【0111】

また、上記のような炭素系材料を構成する化合物の安定な構造に対して、こうした反応経路上のエネルギーが無限大にならないことを、十分な再現精度をもって証明することができる理論シミュレーション方法が存在する。このため、実際に構造の存在が同定されたときに、水素分子の存在下において反応条件を特定することが可能となっている。

【0112】

3. 上記炭素系水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵方法及び放出方法

次に、以上のようにして得られた本発明の炭素系水素貯蔵材料を容器中に入れ、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 15$  MPa水素を吸蔵させる。水素を吸蔵させる際の圧力を高くすることにより、より大量の水素を本発明の炭素系水素貯蔵材料に吸蔵させることができる。

【0113】

上記のような条件で水素を吸蔵させた本発明の炭素系水素貯蔵材料を、 $0.5 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3$  で $0.5 \times 10^{-9} \sim 0.8 \times 10^4$ 秒間加熱することにより、吸蔵された水素を放出させることができる。上述したように、本発明の炭素系水素貯蔵材料は、活性障壁が低く、水素の放出に際して殆ど発熱しないため、貯蔵されている水素の単位時間当たりの放出量を制御しながら、安全かつ効率的に取り出すことができる。

【0114】

4. 上記炭素系水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵用デバイス

本発明の水素貯蔵デバイスの一態様の構成が、図13に示されている。この一態様の水素貯蔵デバイス100は、図13に示されるように、(i)上記のようにして得られた炭素系水素貯蔵材料で構築された水素貯蔵部材10と、基板材料で構築された基板部材13とを備える平板状部材15と、(ii)容器20及び真空ポンプ25と、(iii)水素供給弁VLa及び水素放出弁VLbを含む圧力制御装置と、(iv)温度制御装置30とを備えている。また、水素貯蔵デバイス100は、(v)電圧印加装置40と、(vi)振動子51及び振動制御部52を含む振動装置と、(vii)光源LS、収束レンズLZ及びミラーMRを含む光照射装置とを備えている。さらに、水素貯蔵デバイス100は、(viii)直流電源61及びタングステンフィラメント62を含む原子化促進装置と、(ix)統括制御装置70とを備えている。

【0115】

容器20には、水素供給口20aと、水素放出口20bと、緊急放出口20cとが設けられている。また、容器20には、光照射窓WINが設けられている。

【0116】

容器20は、平板状部材15が収納された状態で密閉内部空間を形成できる容器となっている。ここで、平板状部材15は、容器20の内面に固定されている担持部材19に固定されるようになっている。

【0117】

10

20

30

40

50

本実施形態では、基板部材 13 は、活性の低い金属、グラファイト、アルミナ等により構成されている。この基板部材 13 と、基板部材 13 の上においた水素貯蔵部材 10 とから構成される平板状部材 15 が、容器 20 内に配置されるようになっている。

【0118】

なお、基板部材 13 を省略し、粉末状試料を成形したペレット状の水素貯蔵部材 10 のみを、容器 20 内に配置するようにすることもできる。

【0119】

水素供給口 20 a は、第 1 水素供給配管部材を介して、水素供給弁 V L a と接続される。そして、水素供給弁 V L a は、第 2 水素供給配管部材を介して、水素供給装置 9 1 と接続される。ここで、水素供給装置 9 1 は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、水素供給圧を変化させる。また、水素供給弁 V L a は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、水素供給装置 9 1 から容器 20 内への水素供給量を調整する。

10

【0120】

水素放出口 20 b は、第 1 水素放出配管部材を介して、水素放出弁 V L b と接続される。そして、水素放出弁 V L b は、第 2 水素放出配管部材を介して、水素放出装置 9 2 と接続される。ここで、水素放出装置 9 2 は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、水素放出圧を変化させる。また、水素供給弁 V L b は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、容器 20 から水素放出装置 9 2 への水素放出量を調整する。

【0121】

すなわち、水素供給弁 V L a、水素放出弁 V L b 及び統括制御装置 7 0 における水素供給弁 V L a 及び水素供給装置 9 1、並びに、水素放出弁 V L b 及び水素放出装置 9 2 に対する制御機能部分により、容器 20 内の水素圧に関する圧力制御装置が構成されるようになっている。

20

【0122】

なお、水素貯蔵部材 10 からの放出ガス中に水素が含まれることを確認するための装置として、質量分析装置を採用することができる。この装置では、放出ガスを導き、仕切弁にて切り離すことができる別室に設置することもできる。あるいは、さらに高温に加熱できるパラジウム (Pd) 膜又はパラジウム管を介して放出ガス中の水素を分離して、別室に導く機構を持たせることもできる。

【0123】

緊急放出口 20 c は、第 1 緊急放出配管部材を介して、安全弁 V L c に接続されている。ここで、安全弁 V L c は、圧力計 (P G) による容器 20 内の圧力の計測結果が、予め定められた値を超えると、開放状態となる。そして、安全弁 V L c を経由した気体が、第 2 緊急放出配管部材を介して、水素が放出されても安全な外部に放出される。

30

【0124】

なお、統括制御装置 7 0 が、圧力計 (P G) による容器 20 内の圧力の計測結果を取得し、容器 20 内の圧力制御の際に参照するようにしてもよい。

【0125】

本実施形態では、真空ポンプ 25 を更に備える。この真空ポンプ 25 を統括制御装置 7 0 による制御のもとと利用することにより、容器 20 の内部を、ドライな条件での高真空環境に保持することができるようになっている。

40

【0126】

なお、真空ポンプ 25 としては、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンポンプ等を採用することができる。

【0127】

温度制御装置 30 は、加熱機能及び冷却機能を有している。この温度調整装置 30 は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、容器 20 内の温度を制御する。なお、容器 20 内に温度計を配置し、温度制御装置 30 が、当該温度計による計測結果を温度制御の際に参照するようにしてもよい。さらに、温度制御装置 30 が、当該温度計による計測結果を統括制御装置 7 0 へ報告し、統括制御装置 7 0 が、温度制御装置 30 に対する制御の際に参

50

照するようにしてもよい。

【0128】

直流電源61は、統括制御装置70による制御に従って、タングステンフィラメント62に流れる電流を制御する。タングステンフィラメント62に電流が流れると、タングステンフィラメント62が加熱される。かかる加熱により高温となったタングステンフィラメント62に、水素供給口20a及び第3水素供給配管を介した水素ガスが照射されると、水素の原子化(活性化)が促進された後に水素貯蔵部材10に向って照射される。

【0129】

こうした水素貯蔵デバイス100を使用すると、容器20内を水素雰囲気としつつ、圧力制御装置が加圧制御するとともに、温度制御装置30が容器20内の温度を制御する、ことによつて水素貯蔵部材10に水素が吸蔵される。上記表1に示したように、本発明の炭素系水素貯蔵材料の活性障壁は、約1.3 eVと推定されるため、常温であれば水素は安定して吸蔵されており、水素貯蔵材料10から放出されることはない。このため、石油精製工場その他の工場等で副生物として発生した水素を上記の水素貯蔵用デバイス中に貯蔵し、所望の場所まで安全に輸送又は搬送することができる。

10

【0130】

また、この容器20内に格納されている水素貯蔵部材10に吸蔵された水素を放出させる場合には、以下の手順で行うことが、安全性を確保する上で好ましい。当初においては、常圧のまま温度制御装置30によつて容器を加熱制御して、水素貯蔵部材10に吸蔵された水素を放出させ、水素の放出が開始された後には、温度制御装置30による温度制御を行なつて水素の放出速度を制御する。

20

【0131】

本発明の水素貯蔵用デバイス100からの水素の放出は、100程度でも顕著に増加する。このため、温度制御に使用する装置はこのデバイス専用のものである必要はなく、汎用されている熱源を使用してもよい。以上のような温度制御及び圧力制御を行なうことによつて、上記のデバイス中に吸蔵されている水素を、輸送先又は搬送先で、このデバイスから安全に取り出すことができる。

【0132】

水素貯蔵デバイス100は、平板状部材15の両面間に電圧を印加する電圧印加装置40を更に備えている。この電圧印加装置40は印加電圧の極性を反転させることができることが、水素の吸蔵及び放出を適切に制御する上で好ましい。例えば、負のゲート電位とすると、水素貯蔵部材10に対する水素の吸蔵が促進される。逆に、正のゲート電位とすると、水素貯蔵部材10からの水素の放出が促進される。

30

【0133】

ここで、「負のゲート電位」とは、炭素系水素貯蔵材料に対して基板部材背面に設置されたゲート電極の電位を相対的に負にすることで、炭素系水素貯蔵材料に対して正孔を注入することをいう。また、「正のゲート電位」とは、炭素系水素貯蔵材料に対して基板部材背面に設置されたゲート電極の電位を相対的に正にすることで、炭素系水素貯蔵材料に対して電子を注入することをいう。

【0134】

なお、電圧印加装置40は、容器20の壁を介する配線部材により、平板状部材15と電氣的に接続される。

40

【0135】

また、水素貯蔵デバイス100は、平板状部材15を振動させる振動装置をさらに備えている。かかる振動装置は、上述したように、平板状部材15における水素貯蔵部材10の表面された振動子51と、振動制御装置52とを備えている。そして、振動子51は、統括制御装置70による制御に従つて動作する振動制御部52から供給された振動制御信号に従つて振動する。こうした振動子51としては、SAW発振器、水晶振動子、セラミック発振器等を挙げることができ、レーザー光励起超音波発生装置を使用することがさらに好ましい。

50

## 【 0 1 3 6 】

なお、振動制御部 5 2 は、容器 2 0 の壁を介する配線部材により、振動子 5 1 と電氣的に接続される。

## 【 0 1 3 7 】

また、水素貯蔵デバイス 1 0 0 は、平板状部材 1 5 における水素貯蔵部材 1 0 の表面に外場用の光を照射する光照射装置をさらに備える。このため、デバイス全体の温度上昇発生を抑えた共鳴局所振動励起による選択的水素脱離反応が促進される。

## 【 0 1 3 8 】

当該光照射装置は、上述したように、光源 L S と、収束レンズ L Z と、ミラー M R とを備えている。レーザー光源 L S は、統括制御装置 7 0 による制御に従って、光を射出する。ここで、当該光は、赤外光、テラヘルツ光、可視光、紫外光、及びレーザー光からなる群から選ばれる光を照射するものであることが、水素の放出を加速させる上で好ましく、赤外光又はテラヘルツ光であることが、加速の程度が高いことからさらに好ましい。

10

## 【 0 1 3 9 】

ここで、光源 L S から射出された光は、収束レンズ L Z を介して、ミラー M R に照射され、反射される。そして、ミラー M R で反射された光が、光照射窓 W I N を介して、水素貯蔵部材 1 0 の表面に照射させる。

## 【 0 1 4 0 】

以上のように構成された水素貯蔵用デバイス 1 0 0 を利用することにより、水素を効率よく貯蔵することができ、また、安全に貯蔵し、輸送することを実現することができる。

20

## 【 0 1 4 1 】

なお、上記の水素貯蔵用デバイス 1 0 0 では、電圧印加装置 4 0 による電圧印加、及び、光照射装置による光照射を行うことから、基板部材 1 3 の材料を半導体材料としている。これに対し、電圧印加装置 4 0 による電圧印加、及び、光照射装置による光照射の双方を行わず、振動装置による振動付与を行う場合には、基板部材の材料を、金属、絶縁体、ガラス等のいずれかとすることができる。

## 【 0 1 4 2 】

さらに、電圧印加装置 4 0 による電圧印加、光照射装置による光照射、及び、振動装置による振動付与のいずれも行わない場合には、基板部材の材料をメッシュ状の金属板とし、当該金属版の上（または挟み込む形）に保持する形態とすることができる。また、基板部材を、酸化処理等を行ったシリコン基板とし、当該シリコン基板上に静電氣的引力等で保持するようにすることもできる。また、一般の炭素材料に賦活化した場合には、固体状試料であることから、水素ガスによる劣化反応性が低い金属、絶縁体、ガラス等への保持とすることもできるが、不慮の急激な反応進行に備えるには、金属材料が耐久性・加工性の点からも好ましいと考えられる。

30

## 【 0 1 4 3 】

なお、上記の水素貯蔵用デバイス 1 0 0 では、自己触媒反応に際して、熱活性型の反応経路を応用している。これに対して、温度以外の外部刺激による分子振動・格子振動に伴う反応活性の向上が見込まれる。こうした温度以外の外部刺激の起源としては、電磁波、超音波、電子波（電子線）、各種粒子線が挙げられる。

40

## 【 0 1 4 4 】

温度以外の外部刺激により励起される分子振動・格子振動としては、( i ) 赤外域の電磁場によりコヒーレントに励起される分子振動・格子振動、( ii ) 可視光から紫外域までの電磁場による局所電子励起に起因する分子振動・格子振動、( iii ) 超音波導入により励起される分子振動・格子振動、及び、( iv ) 電子線照射や、粒子線照射の結果励起される分子振動・格子振動が挙げられる。ここで、局所的なモードを特定して化学反応に直結する分子振動・格子振動を励起することで、熱励起よりも効率的に活性向上を図ることができる。

## 【 0 1 4 5 】

50

こうした振動励起は、水素の吸蔵時においては、水素分子自体の振動励起、 $V_{111}$ 構造における原子構造の振動励起、グラフェン表面部分での振動励起、が関連する。また、水素の放出時においては、 $V_{221}$ 構造における原子構造の振動励起、水素化グラフェン表面での振動励起、が関連する。

【0146】

なお、上述した(ii)の可視光から紫外域までの電磁波を照射することにより、水素分子の原子間結合を選択的に開裂させることが可能である。これは、ガス状の水素分子を吸蔵する際に、反応活性を向上させる方法になる。同様の効果を得るためには、水素分子を予め原子状水素に変換する金属触媒表面を用いる方法、分子を気相中で解離させる効果がある電子線照射や粒子線照射による方法、を用いてもよい。

【0147】

ナノグラフェンVANGにおける水素吸蔵・放出に関するエネルギーダイアグラムを図14に模式的に示す。ここで示されるように、脱離した分子が気相中にある状態から、吸着を生じさせるための活性障壁は1.3 eVになっており、表面へのマイグレーションを生じる活性障壁はこれより若干低いものになっている。

【0148】

このことから、十分な温度とガス分圧とがあれば、水素分子の吸着・表面拡散が生じることがわかる。また、水素を原子状にして導入した場合には、表面拡散後に現れているグラフェン面上オントップ型吸着状態と同等の吸着状態を、直接構成することもできる。この吸着状態では、脱離状態に比較してエネルギーが高くなっているため、1.2 eV程度以下になっている活性障壁を超えるのに十分な温度上昇を行うと、水素分子がこの水素吸着VANGから放出される。また、比較的安定となる分子のアームチェア端への過剰水素吸着は、マイグレーションによって到達しない可能性もある。以上から、この吸蔵・放出の原理は、このシミュレーション結果から保証されていると考えられる。

【0149】

$V_{111}$ 構造への水素分子の吸着が生じる初期(第一)段階では、 $V_{221}$ 構造の形成に至る単一の活性障壁をもつ反応が進行する。その後、複数の活性障壁をもつマイグレーション過程が生じて、グラフェン面上への全体としての解離吸着が進行する。このとき、図14より、マイグレーション過程で必要とされるエネルギーは、第一段階の反応に必要なエネルギーを超えていないということが示される。そして、このことから初期の反応からマイグレーションが継続して発生するという結論が導かれる。

【0150】

吸着が進行した後、分子振動等へのエネルギーが散逸されて安定状態に至ると、水素吸着が生じた分子は、何らかのエネルギー極小点を有する構造を取ることになる。その段階で、安定した構造となるため、吸着された水素は容易には気相に戻らないことになる。オントップ吸着がこのように生じた場合、個々の炭素上に吸着している水素が分子状水素を形成して気相中に脱離する、という過程は極めて生じにくくなっている。

【0151】

安定な水素吸蔵状態にある水素化VANGの温度を上昇させた場合、熱振動の結果として、活性障壁を超える水素のマイグレーションが再び活性化される。このとき、エネルギー極小点の一つである局所 $V_{221}$ 構造が生じる。この構造が現れた場合、1.2 eV程度の比較的取り扱いが容易な活性障壁を通して、水素の脱離反応が生じることになる。この脱離直前の障壁は、分子上の水素マイグレーション過程で必要となるものより若干大きいものである。以上から、放出が生じるための温度として、1.3 eVの活性障壁を超えるに十分な温度範囲である100 から250 程度の温度域を、水素吸蔵状態にあるVANGからの脱離に必要な活性エネルギーとして見積もることができる。

【0152】

以上から、本発明の水素吸蔵材料は、炭素及び水素のみで構成されている水素吸蔵炭化水素化合物であり、局所的な自己触媒反応を生じさせる構造(以下、「自己触媒構造」ということがある。)を有していることが、理論上も裏付けられる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0153】

以下に本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 本発明の炭素系水素貯蔵用材料の製造

グラフェン様構造を有する炭素系材料(グラフェン材料)にはキッシュグラファイト又は高配向の熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。これらのグラフェン材料は、市販品を使用してもよい。このグラフェン材料を、3水素化原子欠損構造合成装置中の試料載置位置にセットした。3水素化原子欠損構造合成装置は、市販品のものを用いてもよい。

## 【0154】

まずUHVチャンバー中に試料を入れ、3水素化原子欠損構造合成装置中に装着されている日本電子(株)製の走査型プローブ顕微鏡(SPM)のアルゴンイオン照射装置を用いて、イオンエネルギー100 eV、照射時間を約3~約4秒としてアルゴンイオン(Ar<sup>+</sup>イオン)ビームを上記のグラフェン材料に照射し、試料の最外層に単一の原子欠損を形成させ、グラフェン試料を調製した。ついで、600 で上記グラフェン試料をアニーリングし、原子欠損間の余剰吸着子を除去した。

## 【0155】

室温で、UHV条件下に、JSPM-4500Sシステム(日本分光(株)製)を用いて、基準圧を $6 \times 10^{-9}$  Paとした定流電流モードで高分解能走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、このグラフェン試料を観察した。STMチップは、タングステンワイヤの電気化学的エッチングによって調製し、Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングで洗浄した(イオンエネルギー=1.0~3.5 keV)。撮像条件は、U=0.1 V、I=0.4 nAとした。その結果、十分に孤立した単原子欠損構造が形成されていることを確認した。

## 【0156】

上記のアニーリング終了後、アニーリングした上記グラフェン試料を含む容器内の水素分圧を $10^{-2}$  Paとし、ニコラ社のアーク状のタングステン線材(型式番号:W-461327)を2,200 に熱して、容器内の水素から原子状水素を発生させた。

## 【0157】

ついで、グラフェン試料の温度を $900 \pm 100$  となるように設定して加熱し、5~10分間原子状水素に暴露して、上記グラフェン試料を水素化し賦活化試料を得た。さらに600 となるように温度調整して2時間アニーリングした後に、上記と同様の条件でSTMを用いて観察した。観察結果が、上述した図1(B)に示されている。この顕微鏡像より、上記賦活化試料が原子欠損構造を有していることが明らかになった。

## 【0158】

図15に、スパッタリング後の典型的な原子欠損を示すSTM像を示す。この実験を行うに当たって、Bernal(AB)スタッキングを有する、HOPG試料を使用した。まずUHVチャンバー中に試料を入れ、Ar<sup>+</sup>イオンを100 eVで3~4秒間照射して、試料の最外層に単一の原子欠損を形成させた。引き続き、上記と同様に600 でアニーリングし、原子欠損間の余剰吸着子を除去した。室温で、UHV条件下に、JSPM-4500Sシステム(日本電子)を用いて、上記と同様の条件で基準圧を $6 \times 10^{-9}$  Paとして、定流電流モードでSTM実験を行った。STMチップは、タングステンワイヤの電気化学的エッチングによって調製し、Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングで洗浄した(イオンエネルギー=1.0~3.5 keV)。撮像条件は、U=0.1 V、I=0.4 nAとした。図15(d)に、不動態化されていない原子欠損を横切る、STMのトポグラフィプロファイルを示す。このプロファイルより、Ar<sup>+</sup>イオンによって原子欠損が生じていることが確認された。

## 【0159】

次いで、上記のグラファイト表面をアーク状のタングステンフィラメント(フィラメント温度2,200 )で水素分子を分解して発生させた水素原子に、UHV条件下で暴露した。UHVチャンバー中における水素全圧は、リークバルブ技術を用いて $10^{-2}$  Paとした。資料温度を $900 \pm 100$  に維持した。暴露時間を5~10分、試料表面とフィラメントとの距離を5

10

20

30

40

50

~10 mmとした。この条件では、試料表面にあるグラフェン構造全域に渡って水素のオントップ型吸着構造が形成されていた。

#### 【0160】

この条件下では単一の原子欠損が形成されたが、暴露時間を長くするか、又は暴露時間を長くして試料 - フィラメント距離を短くすると、典型的な多原子欠損（ナノサイズのピット）が形成されることが観察された（図15（a）~（c）参照）。

#### 【0161】

この試料の水素化を行なった後、UHV条件下に600 Kで再度アニーリングした。こうした試料を幾つか用いて、室温でSTM観察したところ、上述の図1（B）と同一のSTM画像を得た。そこで、アニーリングにより吸着水素の脱離反応が進行して、3水素化原子欠損のみを残して他の吸着水素の脱離が生じていることが確認された。

#### 【0162】

（実施例2）賦活化試料の物性の検討

（1）小さな単層グラフェンフレークの調製

SiO<sub>2</sub>層で覆われたSi基板表面上にグラフェン材料から調整して得たグラフェンフレークを載せ、マイクロメカニカル剥離により幅3 μmのサイズの単層グラフェンフレークを調整した（図8参照）。

#### 【0163】

図16（a）は、厚さ285 nmのSiO<sub>2</sub>層で覆われたSi基板上に形成されたままの単層グラフェンフレークの光学顕微鏡像を示す。当該単層グラフェンフレーク（図中黒矢印）は、より厚みのあるフレーク（図中白矢印）とともに像の中心部に位置していることがわかる。図16（b）は、フォトリソグラフィーによってAu/Cr電極を取り付けた後の同じ単層グラフェンフレークの光学顕微鏡像である。5 nm未満の厚みの試料に、Cr密着層（adhesion layer）を直接接触させ、AuをCr上に蒸着させた。

#### 【0164】

（2）FETの作製

FETの作成に際して、n型doped - Si上に形成された酸化シリコン膜（SiO<sub>2</sub>層）を準備した。基板上に作成した単層グラフェンに微細加工を行ない、任意のパターニングを行なった。マイクロメカニカル剥離によって単離した、任意のパターンを有するグラフェンをSiO<sub>2</sub>/doped - Si基板上に載せて構造物とし、リソグラフィーによって金属電極（ソース及びドレイン）を取り付け、電界効果トランジスタ（FET）を作製した。こうして得られた構造物の断面図を図17に、また、当該FETの断面図を、図18に模式的に示す。

#### 【0165】

ここで、doped - Siは、大量のドーピングが行われており、導電性を有している。このため、doped - Siを背面ゲートとして使用するようにした。背面側ゲート電圧V<sub>bg</sub>の印加により、キャパシタとして、グラフェンのフェルミエネルギーを制御することが可能になった。

#### 【0166】

（3）FETの物性の測定

図19に、室温で測定したグラフェン試料のV<sub>bg</sub>依存性を示す。黒い点は、当初の試料についてのデータを示す。100 eVのAr<sup>+</sup>を5分間照射した後の測定データを白抜きの点で示す。5分間原子状水素に暴露した後に、白抜きの四角の値が得られた。ここで、原子状水素は、1.0 × 10<sup>-5</sup> Torrで水素ガスを導入し、タングステンフィラメントで加熱して生成させた。

#### 【0167】

図20に、Ar<sup>+</sup>照射をしたグラフェン試料のV<sub>bg</sub>依存性を示す図を示す。この依存性を理論的にフィットした結果から原子欠損密度n<sub>d</sub>を見積もると、n<sub>d</sub> ~ 9 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>であった。原子欠損の形成は、ドラスティックに背面側ゲート電圧依存性を変動させた。この背面ゲート電圧依存性が最小導電率を与える点は、電荷中和点（charge neutrality point（V<sub>CNP</sub>））を与える。

10

20

30

40

50

## 【0168】

図19の実験からは、次のように水素吸着が生じた結果による電荷中和点 $V_{\text{CNP}}$ の大幅な変化も見られた。当初の試料では、 $V_{\text{CNP}}$ はほぼ-13Vであったが、 $\text{Ar}^+$ ビーム照射後には-19Vとなった。この変動は、 $\text{Ar}^+$ の照射によって残存していたコンタミが除去されたためと考えられた。引き続き水素原子への暴露によって $V_{\text{CNP}}$ は背面側ゲート電圧 $V_{\text{bg}}$ の掃引範囲(-50Vから+50V)外となった。この負の方向への $V_{\text{CNP}}$ のシフトは、原子状水素吸着によるグラフェン試料への電子供与の発生に対応するものであった。

## 【0169】

電子の移動度は、背面側ゲート電圧 $V_{\text{bg}}$ が-50V~0Vの範囲では、勾配から与えられたが、 $\text{Ar}^+$ 照射試料のそれとほぼ同等であった。双方のトレースの移動度は、ほぼ $2.0 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

10

## 【0170】

次に $\text{Ar}^+$ の照射によって調整した後のグラフェン試料を、水素分子に $1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で、様々な時間暴露した。暴露の間、背面側ゲート電圧 $V_{\text{bg}}$ を印加した。ゲート電圧を切り、水素を排出した直後に、試料の伝導性を背面側ゲート電圧 $V_{\text{bg}}$ と暴露時間との組み合わせについて測定した。

## 【0171】

図21に、 $V_{\text{bg}} = +30 \text{ V}$ で、当初のグラフェン試料を、暴露なし(実線)、5分(点線)、10分(破線)、15分(一点鎖線)及び30分(二点鎖線)、水素分子に暴露したときの伝導性の背面側電圧依存性を示す。

20

また、図22には、背面側ゲート電圧 $V_{\text{bg}}$ を-30Vとした以外は同一の試料を同一の手順で処理したときの結果を示す。ここでは決定的な違いが確認された。上記試料が $V_{\text{bg}} > V_{\text{CNP}}$ でドープされたときには、電荷中和点 $V_{\text{CNP}}$ はシフトしなかった(図21参照)。対照的に、上記試料を $V_{\text{bg}} > V_{\text{CNP}}$ でホールドープしたときには、電子の資料への供与に対応して、電荷中和点 $V_{\text{CNP}}$ は有意に負の方向へシフトした(図22参照)。

## 【0172】

さらに、伝導性の測定を繰り返した結果、電荷中和点 $V_{\text{CNP}}$ は最初の位置に戻ることが明らかになった。このことは、電子の供与が自然消滅したことを示す。興味深いことに、観察された電子供与は、酸素分子(ホール供与(hole donation)を惹起する)の場合とは逆であった。酸素によるホール供与は、 $V_{\text{bg}} > V_{\text{CNP}}$ によって誘導されること、及び $V_{\text{bg}} < V_{\text{CNP}}$ で抑制されることが明らかになった。このことは、水素分子に暴露したときとは逆であった。さらに、酸素分子への暴露によるホール供与は、未処理の試料が導電性において通常ホールドープされた特徴を示すように、自然消滅することはない。

30

## 【0173】

以上より、本発明の原子欠損を有するグラフェンの電気特性が、水素化処理によって変化していることが示された。

## 【0174】

## (4) 水素最大吸着量と脱離量の評価

前記試料に原子状水素を吸蔵したときには、オントップ型水素吸着構造が形成される。これは、グラフェン構造に現れる炭素原子2つ当たり1つ形成され、吸着水素の密度は、 $n_{\text{H}} \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ である。原子欠損の密度は $n_{\text{D}} \sim 9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であることから、600の温度を $0.8 \times 10^4$ 秒保つことで、3水素化原子欠損構造に残る僅かな水素を除き凡そ99%の吸着水素を脱離させることができることが確認された。

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0175】

本発明は、エネルギー分野において有用であり、とりわけ、水素の貯蔵とそれを中心とする、そして水素循環インフラストラクチャの形成において有用である。

## 【符号の説明】

## 【0176】

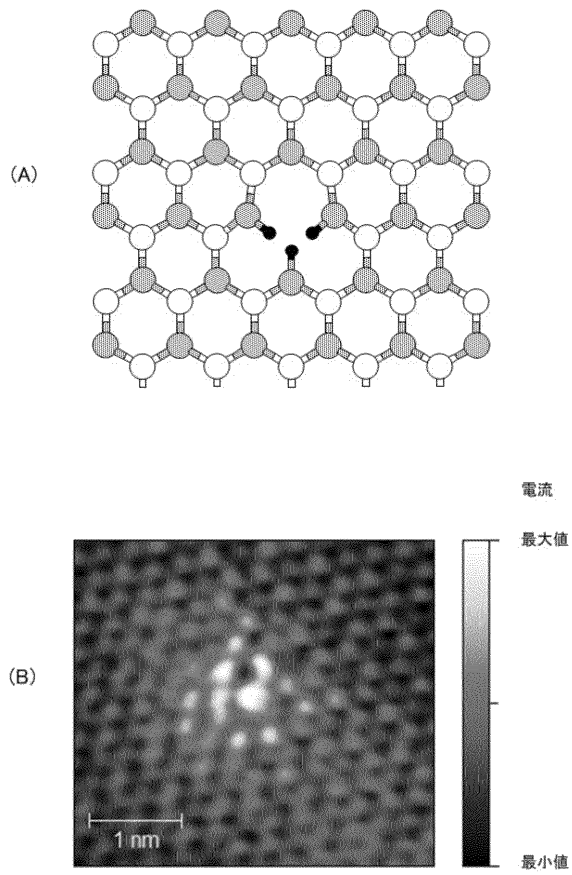
10 ... 水素貯蔵部材

50

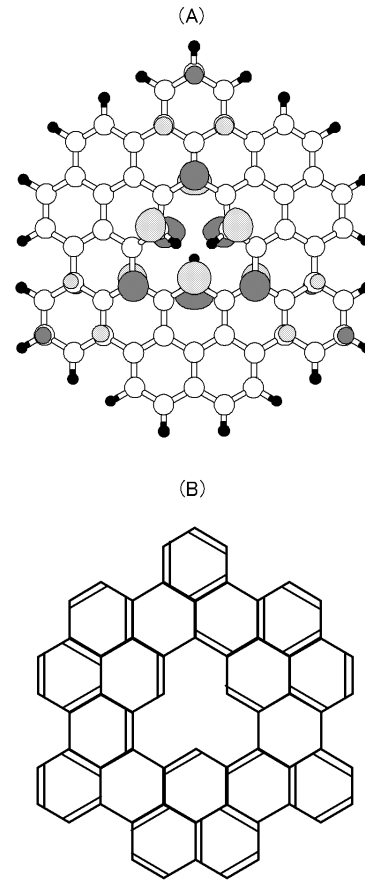


1 3	...	基板部材	
1 5	...	平板状部材	
1 9	...	担持部材	
2 0	...	容器	
2 0 a	...	水素供給口	
【 0 1 7 7 】			
2 0 b	...	水素放出口	
2 0 c	...	緊急放出口	
2 5	...	真空ポンプ	
3 0	...	温度制御装置	10
4 0	...	電圧印加装置	
5 1	...	振動子	
5 2	...	振動制御部	
【 0 1 7 8 】			
6 1	...	直流電源	
6 2	...	タングステンフィラメント	
7 0	...	統括制御装置	
9 1	...	水素供給装置	
9 2	...	水素放出装置	
L S	...	光源	20
L Z	...	収束レンズ	
【 0 1 7 9 】			
M R	...	ミラー	
V L a	...	水素供給弁	
V L b	...	水素放出弁	
V L c	...	安全弁	
W I N	...	光照射窓	

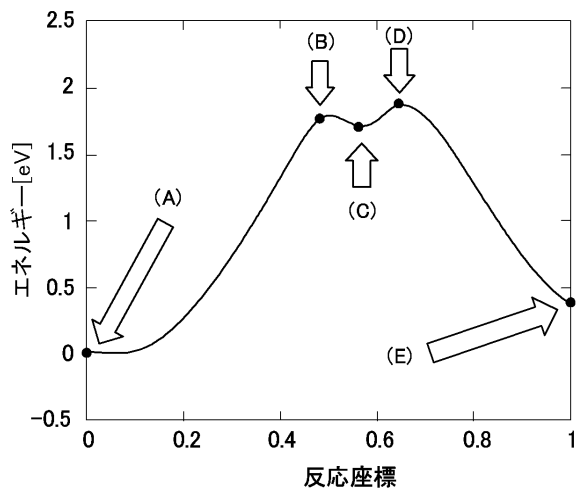
【 図 1 】



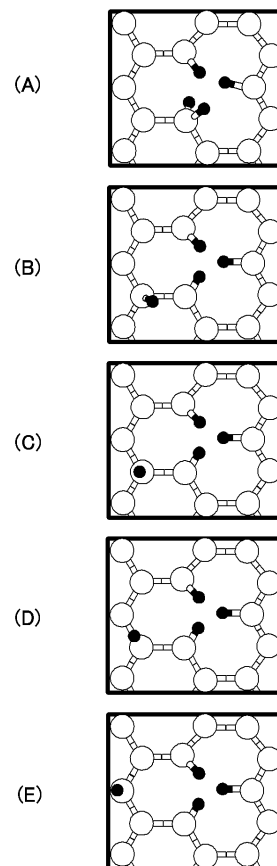
【 図 2 】



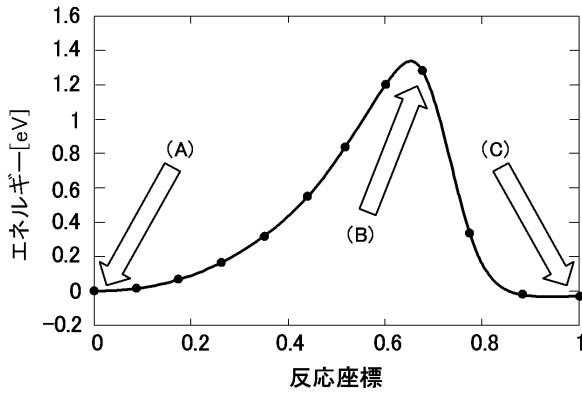
【 図 3 】



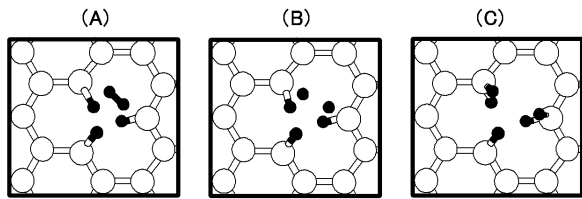
【 図 4 】



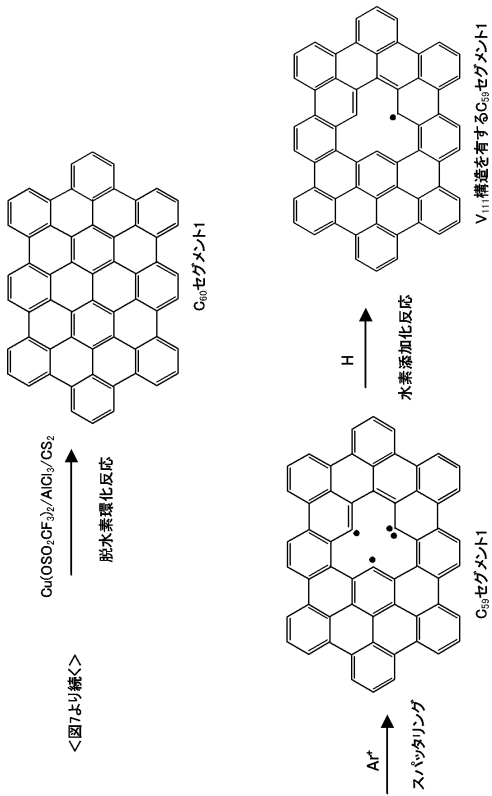
【 図 5 】



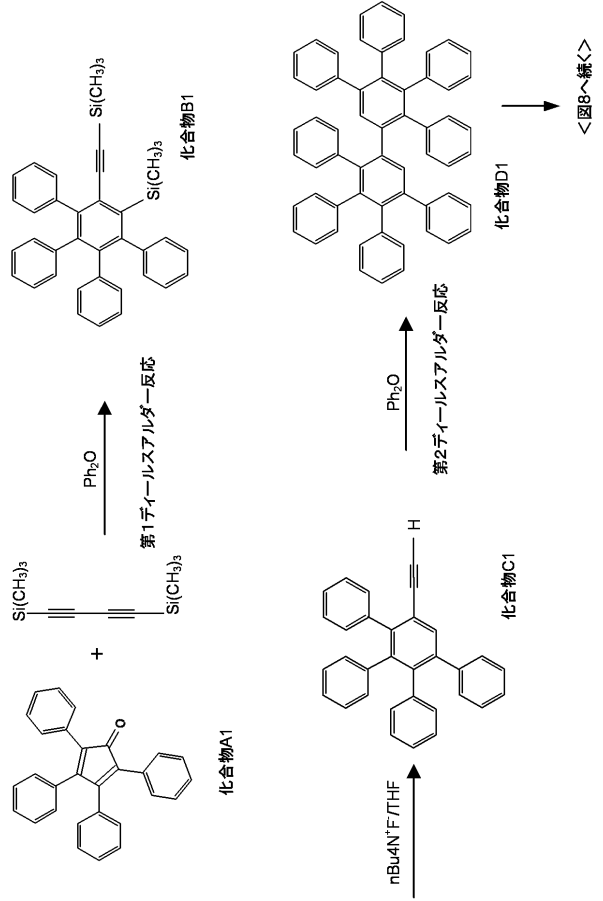
【 図 6 】



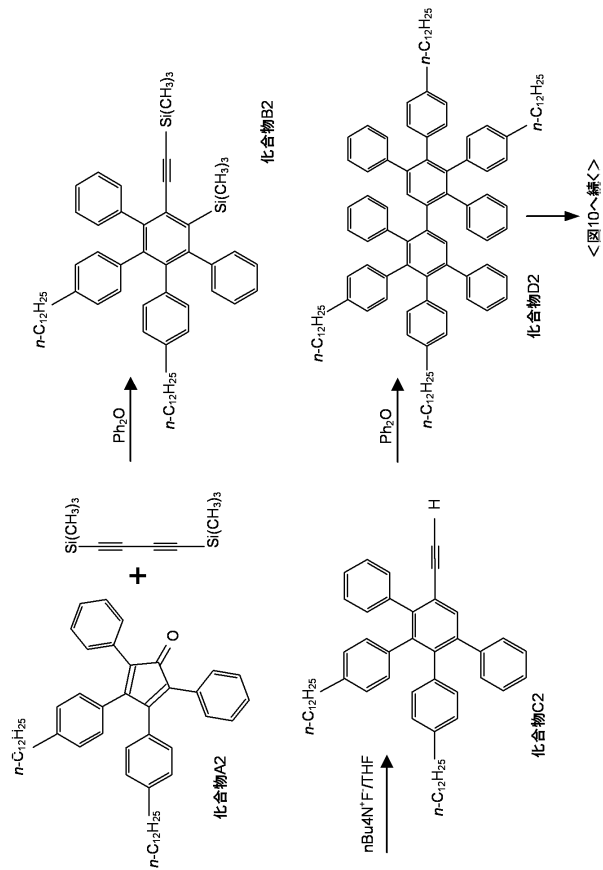
【 図 8 】



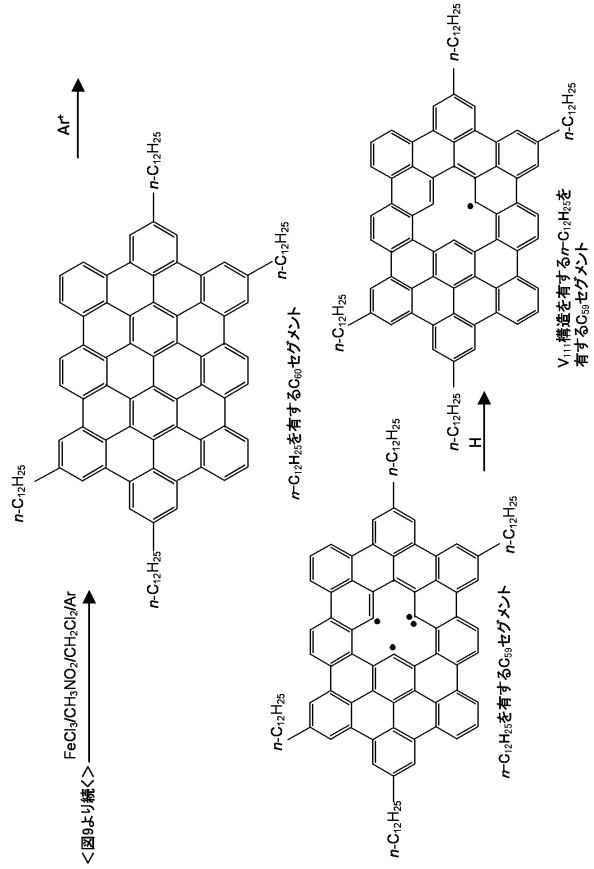
【 図 7 】



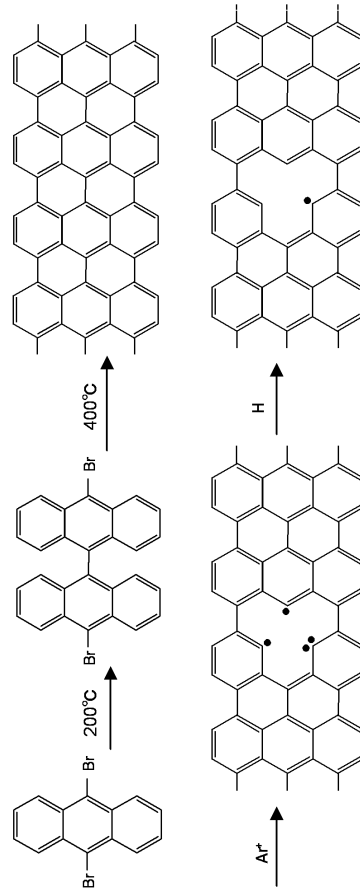
【 図 9 】



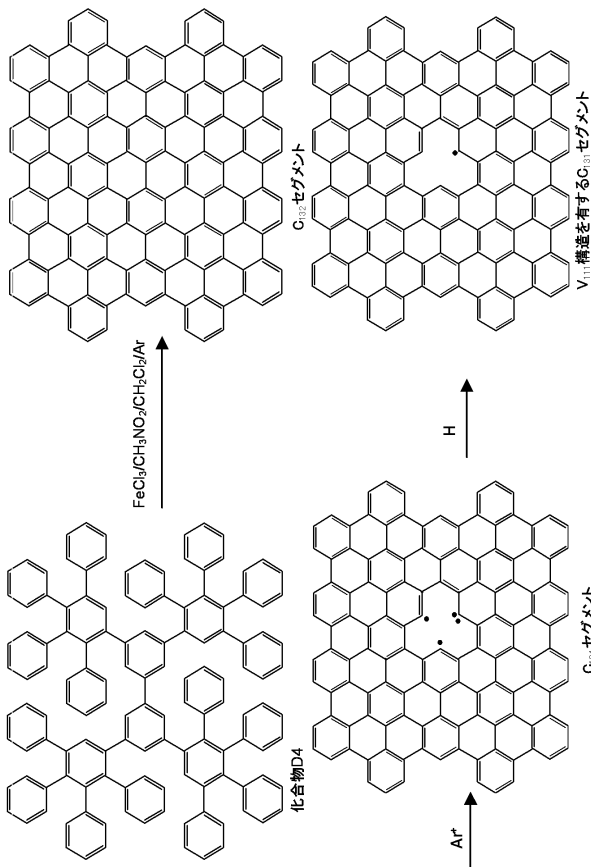
【 図 1 0 】



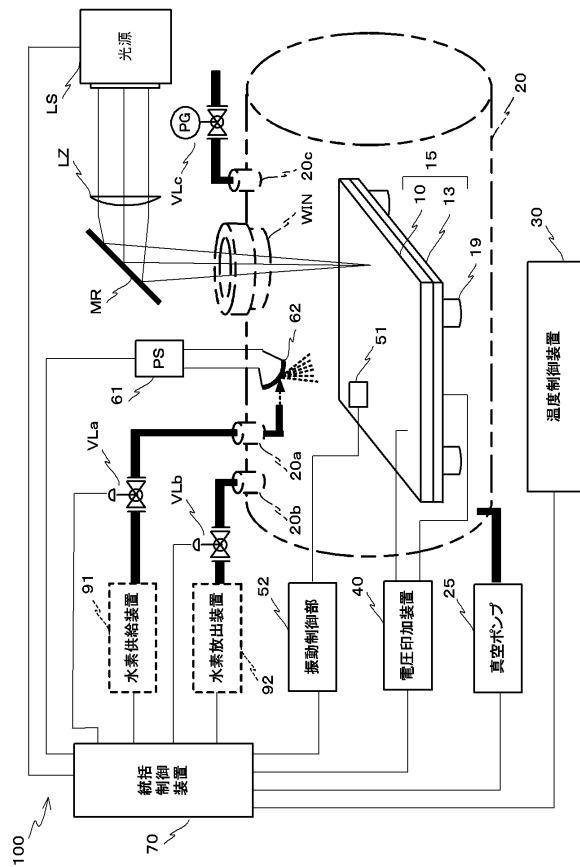
【 図 1 1 】



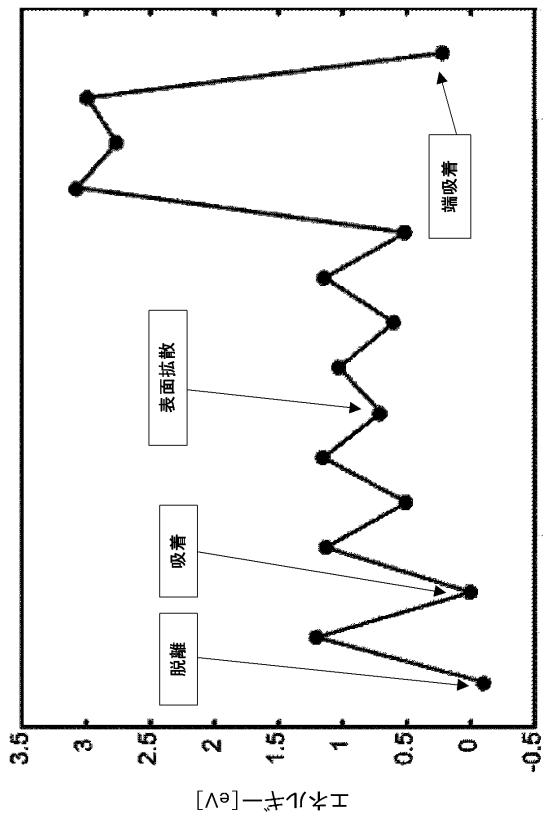
【 図 1 2 】



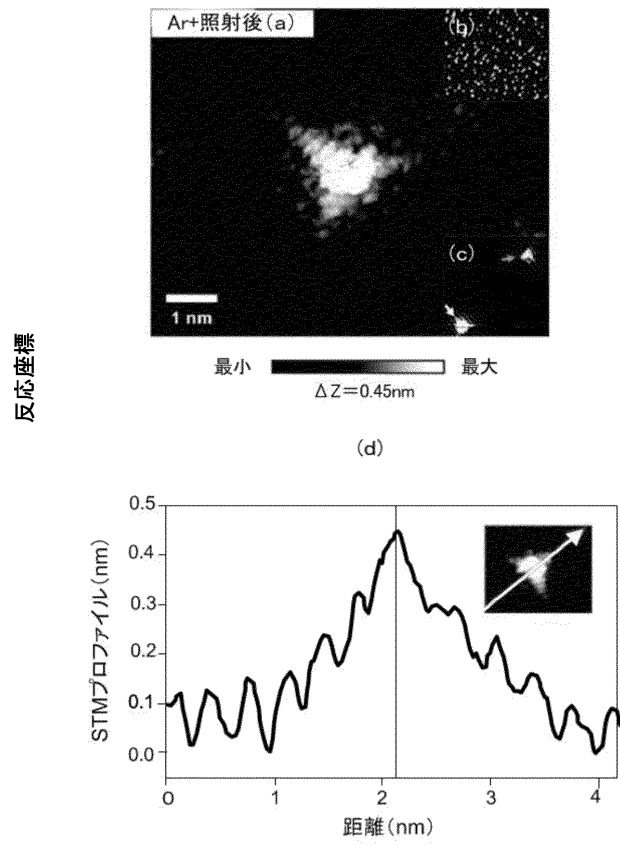
【 図 1 3 】



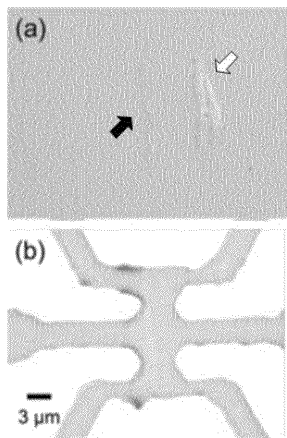
【図14】



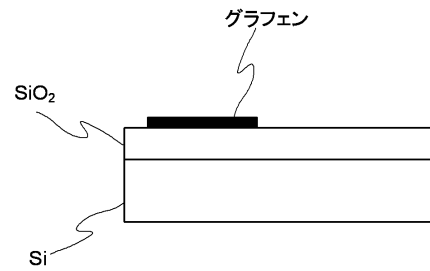
【図15】



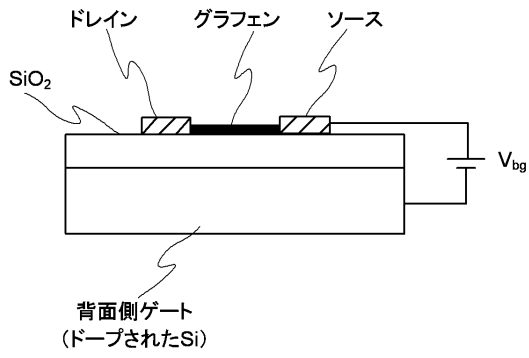
【図16】



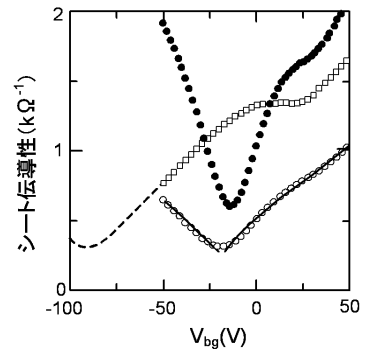
【図17】



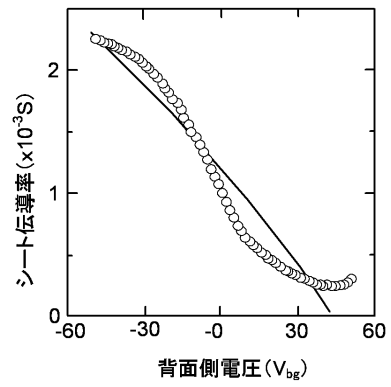
【図18】



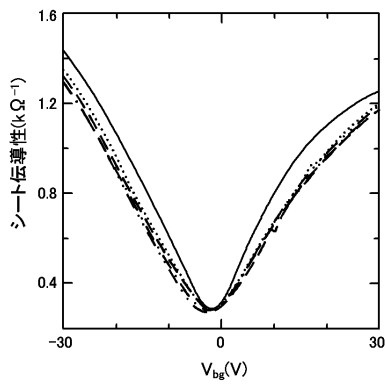
【図19】



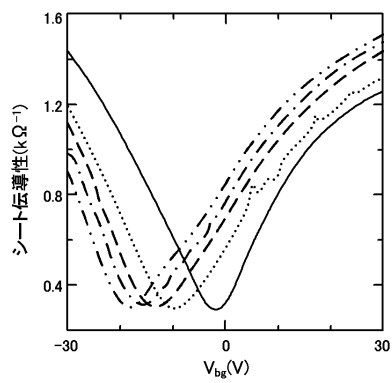
【図20】



【図21】



【図22】



## フロントページの続き

- (72)発明者 スナルディアト ガグス ケトゥット  
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 榎 敏明  
埼玉県川口市川口3丁目2番7号306号室
- (72)発明者 丸山 勲  
福岡県福岡市東区和白東3丁目30番1号 学校法人福岡工業大学内
- (72)発明者 高井 和之  
東京都千代田区富士見二丁目17番1号 学校法人法政大学内

審査官 佐藤 慶明

- (56)参考文献 特表2016-510295(JP,A)  
特開2006-035174(JP,A)  
米国特許出願公開第2007/0092437(US,A1)  
特開2010-116361(JP,A)  
特表2004-526659(JP,A)  
特表2015-516357(JP,A)  
KIM, B. H. et al., Scientific Reports, 英国, 2012年 9月25日, Vol.2, 690, DOI:10.1038/srep00690  
SUNNARDIANTO, G. K. et al., International Journal of Hydrogen Energy, NL, 2017年 2月13日, Vol. 42, pp.23691-23697

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 6/34  
C01B 32/00 - 32/991  
F17C 11/00  
B01J 21/00 - 38/74  
CAplus/REGISTRY/WPIX(STN)  
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)