

人にやさしい技術

263回 長岡技術科学大学（新潟県長岡市）

# 微細な孔に 水素を吸い込む 粉殻活性炭

燃やしても水しか排出しない

クリーンなエネルギーの水素だが、

その貯蔵運搬方法が課題だった。

活性炭で水素を吸蔵できないかと考えた

長岡技術科学大学の斎藤秀俊教授は、

再利用が進まぬ粉殻に着目。

トップクラスの水素吸蔵能力を持つ

活性炭に変身させた。

しかも粉殻からはシリコンも抽出できる。

日本の田園地帯には大量の金属資源が眠っていた。

なるほど、そういう見方ができるのか。いま

まで想像したこともなく、それは新鮮な驚きだった。斎藤秀俊さんがこう言ったからである。

「均一で、不純物も少ない。安定した工業材料として使える」

長岡技術科学大学の物質・材料系教授である。

その原料とは粉殻のことである。それが工業材料というのだ。作ったのは活性炭である。袋を開けるだけで飛び散るほどの、微細な粉だ。世

の中にはいろいろな活性炭がある。いま、活性炭を作る狙いはどこにあるのだろうか。

「ターゲットは活性炭による水素吸蔵です。粉殻活性炭は30気圧、液体窒素温度で冷却すると水素を7%から8%吸蔵できる」

かつて、アメリカのエネルギー省は水素吸蔵6%以上の材料を2010年までに開発するとの目標を掲げた。いまだに、それは達成されていない。実験室レベルだが、斎藤さんはその数値を超えた。まるで「スポンジのように水素を吸い込む」活性炭を手にしたのである。

## 2段階の焼成で ナノサイズの孔を持つ 活性炭を作る

液体窒素温度はマイナス196℃である。食

品や人体組織といったものを冷凍保存するのに使われている。圧力は30気圧だが、燃料電池車

に使う水素は700気圧で充填するものもある。それに比べたら手間は少ない。

大学の実験施設には粉殻を燻炭するための装

置や電気炉が並んでいた。

「燻炭装置は普通に売られているもの。それに少し手を加えただけです」

特別な装置がなくても水素吸蔵の高い活性炭が作れるのだ。しかも原料は粉殻なのである。

活性炭の吸着力は比表面積が広いほど高い。比表面積は重量当たりの表面積のことで、微細な孔が数多くあるほど広くなる。

「粉殻活性炭の比表面積は1g当たり3300平方メートルある。数値的には最高点にきている」

だが、水素吸蔵が高い理由はそれだけではなかった。それは後ほど説明する。

粉殻活性炭の作り方は4ステップある。最初は1次焼成だ。粉殻の燻炭装置で焼成する。温度は600℃、焼成時間は70秒程度でいい。こ

の段階で粉殻は炭化されるが、孔はほとんどない。活性炭にするには孔がある。その工程が2

次焼成だ。粉殻炭と固形の水酸化カリウムを1対5の割合で混ぜ合わせ、坩堝（かまど）の中に入れて、

蓋をしてから電気炉に入れる。温度は約850℃、2時間で活性炭になる。

残るは洗浄と乾燥の工程だ。活性炭は水酸化カリウムと混じり合っているため、水で洗浄する。活性炭だけが水に溶けずに残る。それを乾燥させるとできあがりだ。

これらの工程を一通り見たが、厳密な制御をしているようには思えなかった。なぜかといえ

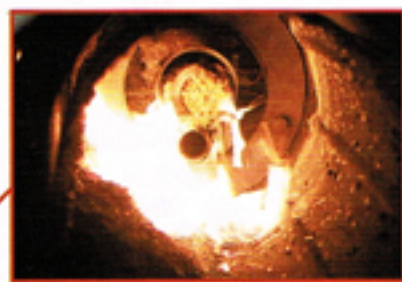
ば、斎藤さんはこう言ったからである。

「ナノのオーダーで活性炭の孔のサイズを制御できます。これが完全に他の技術を引き離し

写真・文 武末 高裕

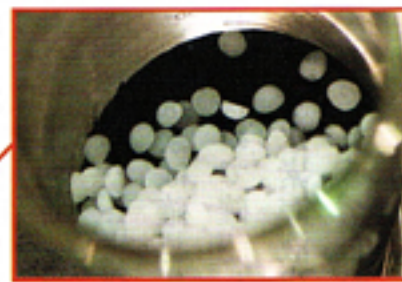
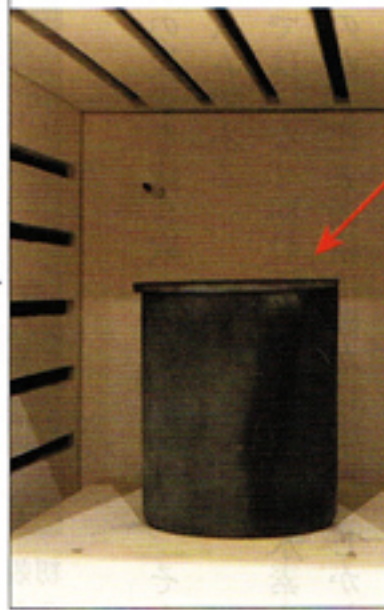
初殻を2段階で焼成することで水素を吸蔵する活性炭ができる

### 1次焼成



燻炭装置（左）を使って、温度600℃で70秒間ほど焼成する。炉内（上）で1次焼成した初殻はアモルファス状態の炭になる。これが活性炭の孔のサイズを制御する重要なポイントのひとつとなる。

### 2次焼成



初殻炭と水酸化カリウム（白い塊）が1対5の混合物（上）を電気炉（左）で焼成し活性炭にする。斎藤研究室は初殻活性炭の孔のサイズを0.6nm、0.8nm、1.1nm、1.5nm、2nmで作り分ける。

ている。われわれのオリジナルはそこにある」  
制御できる孔のサイズは0・6から2ナメートルの間だ。水素が入りやすい孔は1・1ナメートル。それを目指して斎藤さんたちは材料設計を進めてきた。では、どうやって制御しているのか。

「1次焼成で初殻は炭になるが、アモルファス状態にある。そこがポイントのひとつです」  
アモルファス構造ゆえに、孔を作るための2次焼成が制御しやすくなる。2次焼成にも細かなノウハウがあるが、これらも含めて詳細は明らかにされていない。

**高専からの依頼がきっかけ  
コーヒーかすで  
水素吸蔵に挑戦**

斎藤さんは長岡技術科学大学大学院を修了後、アメリカのペンシルベニア大学などを経て、長岡に戻ってきた。ダイヤモンドライクカーボン薄膜など、炭素系材料のナノ構造の研究者である。初殻のようなバイオマスとは無関係のように思えた。何が発端だったのか。

「コーヒー豆のかすで失敗したからですよ」  
連携している都城工業高等専門学校から、コーヒーを抽出した後の残渣から活性炭を作った。それに水素を吸蔵できないか、と相談を受けたのである。試すと0・6%程度の水素が吸蔵できた。ところが、難点があった。

「コーヒーかすでも、水素を吸うものもあれば、全く吸わないものがあった。原料に一貫性がな

かったんですよ」

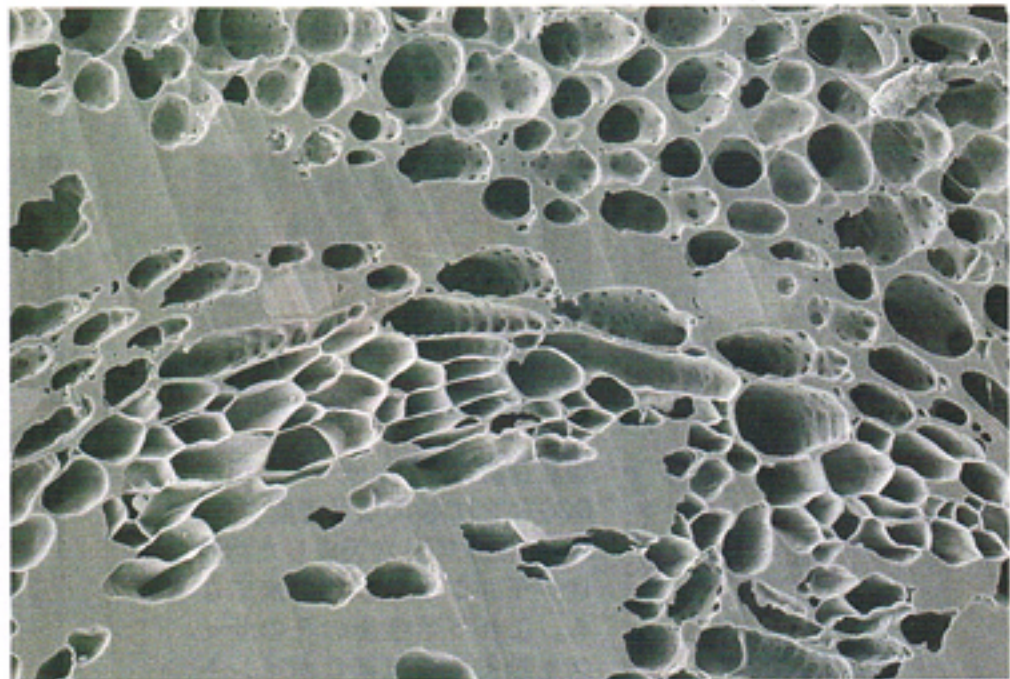
コーヒー豆は用途や種類によって焙煎の条件が違う。しかもコーヒーかすには様々な種類の豆が混じっている。同じ条件の材料を確保するのが難しかった。結局、斎藤さんはコーヒーの研究は諦めた。しかし水素吸蔵の活性炭探しは継続した。それが09年である。目にとまったのが初殻だった。大学周辺には田んぼが広がっている。斎藤さんの興味を惹いたのは初殻の回収システムだった。初殻は土に触れることなく、そのまま袋詰めされている。

「これなら不純物が混じりにくい。それに農家から出た初殻を回収する仕組みもきちんとできている。工業材料として使いやすい」

農家は初殻の処理に困っているという。初殻は炭化して融雪剤に使ったり、道路の路盤材などに使われているが、用途は限られている。初殻の燻炭装置を初めて見たとき、斎藤さんは不思議でならなかったという。

「いとも簡単に初殻が炭になっている。灰にならない。なぜだろうと、思いました。理由は初殻の表面のとげです。とげはシリカが主成分なんです。これが溶けて表面を覆っていた」

シリカは二酸化ケイ素。つまりシリコンである。シリカで覆われた初殻は蒸し焼き状態になり炭化されていた。しかしこの炭には孔がほとんどない。そこで2次焼成が必要になるのだ。水酸化カリウムなどのアルカリ物質で活性炭を作る方法は一般的である。電気炉で加熱すると、水酸化カリウムがシリカを溶かしながら、初殻



粉殻活性炭表面の電子顕微鏡写真。この微細な孔を持った粉殻活性炭25<sup>g</sup>・グラムが入った47ℓのボンベには30気圧で2<sup>g</sup>・グラムの水素を充填できる。同じボンベに粉殻活性炭なしで、同量の水素を充填しようとするれば700気圧以上の圧力が必要になる。(提供・長岡技術科学大学)

炭の炭素を抜き取って孔を空ける。そんなメカニズムである。

では、なぜ粉殻活性炭は多くの水素を吸蔵するのか。比表面積は確かに広い。しかし室温では0・8%程度しか水素を吸蔵できなかったのがある。博士研究員の戸田育民さんが説明した。「ミクロ孔充填現象です。メタンガスなどでこの現象は確認されていたが、水素ではわれわれが初めて確認した」

通常、水素が液化する温度はマイナス253℃程度である。しかしナノサイズの小さな孔があると、ある圧力を与えれば通常より高い温度

でガスが液化する。水素でこの現象が起こる条件が液体窒素温度、30気圧だったのである。戸田さんはこの研究で博士号を取得した。

## 「粉殻は高純度の金属資源」 田んぼから炭素とシリコンを掘り起こす

津田欣範さんは斎藤さんと粉殻活性炭の装置開発を行っている。東京に本社があるヒューズ・テクノネットの社長だ。本業は半導体などの装置製造である。

「うちが吸収合併した会社が斎藤先生と共同研究をしていた」

津田さんは最初、粉殻活性炭をどう思ったのだろうか。

「粉殻が工業材料になる。そこに惹かれた」

量産設備の開発には課題がたくさんある。ひとつは2次焼成の前準備である。実験では粉殻炭と水酸化カリウムを坩堝に入れて、耐熱性のセラミックウールを詰めて蓋をする。この坩堝をさらに大きな坩堝の中に入れ、隙間に粉殻炭を詰め込み、セラミックウールで蓋をしてから電気炉で焼くのだ。戸田さんが言った。

「ちゃんと蓋をしないと酸素が入りすぎる。そのバランスが難しい」

量産段階ではこの作業の自動化が必要だろう。津田さんはロータリーキルンの方式で量産で

きないかと考えている。炉を回転しながら焼成していくのだ。活性炭は1次焼成で作った粉殻炭の15分の1の量ができる。

もうひとつ課題がある。洗浄工程だ。洗浄水は粉殻活性炭5<sup>g</sup>に対して約1・5ℓ使う。当然、汚水は浄化する必要がある。このコストもかかるはずだ。しかし斎藤さんは全く別な視点で汚水処理を見ていた。

「このビジネスはカーボンばかりじゃないということですよ。それだけではペイしない。洗浄後の水に含まれるシリカを分離回収して資源にする。粉殻は金属という視点でいえば、カーボンとシリコンで構成されている。粉殻は立派な純度の高い金属資源なんですよ」

斎藤さんたちは、炭化というプロセスによって田んぼから金属を掘り起こしているのだ。

水素の充填容器は魔法瓶のような構造が想定できる。真ん中に活性炭を入れ、その周りを液体窒素で冷却する。窒素は不燃性なので、安全性という点ではメリットがある。

国内では年間約200万トンの粉殻が出てくる。そこから製造できる活性炭はざっと10万ト。さらにシリコンもある。斎藤さんはさらに、こう強調した。

「粉殻活性炭はナノテクノロジー、エネルギー、産業そして農業をつなぐ材料なんですよ。用途は飛行機の燃料。半導体製造に使う可燃性ガスの貯蔵用にも応用できる」

津田さんは、3年後には量産設備を完成させたいと、目論んでいる。

（たけすえ・たかひろ）技術ジャーナリスト。主に環境技術、先端技術に関する執筆、講演活動を行う。著書に「ロングセラール技術のつくり方」（ウェッジ）など多数。