炭酸塩における高圧水素担持後の水素放出量の評価

Evaluation of Release Amount of Hydrogen After Loading Hydrogen at High Pressure in Carbonate

長岡技科大(院)[1]，中部キレスト [2]，株式会社アッチェ [3]
○(M2)奥田 瑠惟 [1]，中村 淳 [2]，伊藤 治 [2]，南部 景樹 [3]，小松 啓志 [1]，齋藤 秀俊 [1]
Nagaoka Univ. Tech.[1], Chubu Chelest Co., Ltd.[2] ACCHE Corporation[3]
○R. Okuda[1], A. Nakamura[2], O. Ito[2], K. Nambu[3], K. Komatsu[1], H. Saitoh[1]
E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

【緒言】炭酸カルシウム($CaCO_3$)は金属イオンや有機系分散剤などの幅広い吸着材として知られている [1,2]．本研究室では $CaCO_3$ がガス吸着材として応用できると考え，N_2 や H_2 の吸着実験を行っている．これまでに，$CaCO_3$ が微量の H_2 を吸着出来ることを報告している [3]．吸着量を増加させる方法はいくつかあるが，本研究ではイオン半径の異なる原子を置換させ構造に歪みをつくることで，吸着サイトが増加し吸着量が増加するのではないかと考えた．本報告では，高圧で水素を吸着させた炭酸塩に水を加えた時, 気体中に放出される水素量を水素放出量と定義し, $(Ca,Mg)CO_3$ と $CaCO_3$ における水素放出量の違いをガスクロマトグラフィー(GC)によって評価する．

【実験方法】実験には$(Ca,Mg)CO_3$ 及び $CaCO_3$(高純度化学製，99.99%)を用いた．まず，試料のガス吸着特性を，窒素吸着法を用いて評価した．試料量を前処理条件 573 K，24 h の脱ガス後に 77 K で測定を行い，得られた吸着等温線を IUPAC 分類により分類した．更に，細孔評価を行うため BET(Brunauer-Emmett-Teller)法を用いて比表面積を求めた. 水素放出量の評価を行うために各試料を H_2 ガス, 12 MPa で 1 h 保持した. 加圧後の試料 3.0 g, 純水 15 ml を混合し 35 ℃, 24 h 振とうさせた後に, ガスを GC にて測定した．更にピーク面積の値から水素放出量を求めた．

【結果と考察】吸着等温線の測定結果から，$(Ca, Mg)CO_3$ および $CaCO_3$ は IUPAC 分類 [4]により II 型に分類された．また，各試料の BET 比表面積は, それぞれ 2.4 m^2/g, 6.3 m^2/g[3]であった．Figure 1 に GC 測定結果を示す．$(Ca,Mg)CO_3$ でより大きい H_2 ピークを確認することが出来た．放出水素濃度を計算すると $(Ca,Mg)CO_3$ が 827.3 ppm，$CaCO_3$ が 3.8 ppm であった．$CaCO_3$ と比較して$(Ca,Mg)CO_3$ の水素放出量が大きいことから, Mg が含まれることで吸着に影響を与える可能性があることが示唆された．

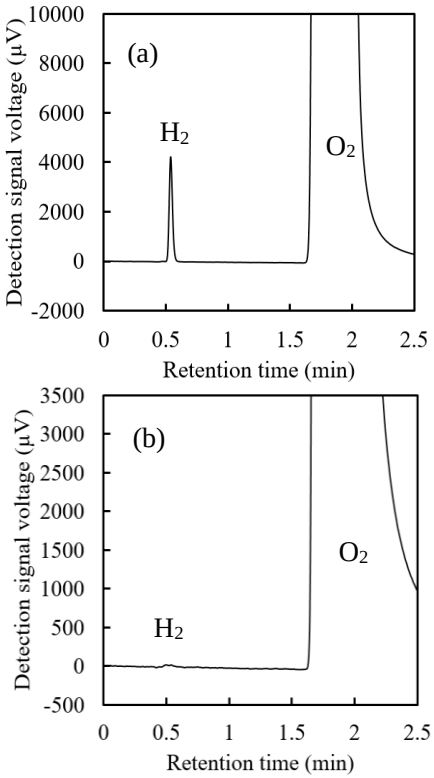

Fig. 1., Chromatograms of samples (a) $(Ca, Mg)CO_3$, (b) $CaCO_3$

参考文献
1) D.A.Belova et al., *J. Contam. Hydrol.*, **170**, 1-9 (2014).
2) Y.Kojima et al., *J. Ceram Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
3) 奥田 瑠惟 他, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 14a-A36-4 (2016).
4) IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1739-1758 (1997).