

炭酸塩水素吸蔵材料の開発

Development of carbonate hydrogen storage material

長岡技科大(院)¹，中部キレスト²，アッチェ³

◦李 恒¹，小松 啓志¹，中村 淳^{2,1}，伊藤 治²，南部 景樹³，齋藤 秀俊¹

Nagaoka Univ. Tech.¹，Chubu Chelest Co., Ltd.²，ACCHE Corporation³

◦Heng. Li¹，Keiji. Komatsu¹，Atsushi. Nakamura^{1,2}，Osamu. Ito²，Keiki. Nambu³，Hidetoshi. Saitoh¹

E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

[緒言]アコヤガイの貝殻は外側に稜柱層、内側に真珠層と二層の構造からなる。稜柱層は CaCO_3 のカルサイト、真珠層は同じくアラゴナイトを主成分として構成されている。稜柱層では有機膜に覆われた柱状の構造からなるのに対し、真珠層では有機物と交互にレンガが積み重なったような構造が見られる¹⁾。真珠層は約 95% 以上のアラゴナイトと数% の有機物（主にタンパク質、チロシンとペプチド）から構成されている。本研究室の奥田らは窒素や水素雰囲気におけるカルサイトのガス吸着を目的に、カルサイトを加熱処理しながら、その結晶構造変化と水素吸蔵能力を調査してきた²⁾。本研究では、もう一方の生物鉱物であるアラゴナイトに着目し、加熱処理を施し、その構造変化と水素吸蔵能力を調査した。

[実験方法]アコヤガイ真珠層を粉末にして原料とした。原料の熱的变化を熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA : BRUKER 製, TG-DTA2000SA) を用いて評価した。評価のための条件は昇温速度 1 °C /min、最大温度 600 °C である。真珠層の有機物質を除去するため、電気炉を用いて大気雰囲気中 300 °C、400 °C、450 °C、500 °C の各温度まで加熱し、各温度で 5 h 焼成を行なった。次に各試料の表面および断面方向の形態を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JEOL 製, JSM6700F) で評価した。さらに X 線回折 (XRD : リガク製, Ultima IV) 装置を用いて試料の結晶構造解析を行った。各試料中に含まれる有機物の調査を行うために、紫外可視分光光度計 (UV-VIS : JASCO 製, UV-570) を用いた。また、吸着した水素量を評価する方法として、ガスクロマトグラフィー (GC : Gas Chromatography) を用いた。炭酸カルシウムに水素を吸着させ、水を加えた時、吸着していた水素が気体中に放出される量を水素放出量と定義し、GC 測定によって求める。焼成後のサンプルの水素放出量の評価を行うため各サンプル 3.0 g と純水 15 ml を混合し 35 °C、24 h 振とうさせた後 GC にて測定した。ピーク面積の値から水素放出量を求めた。

[結果と考察] 真珠層粉末の TG 曲線より、100-200 °C 付近のタンパク質の熱分解による緩やかな重量減少が確認された。また、200-400 °C の大きな重量減少は、タンパク質の燃焼による重量減少だと考えた。Figure 1 に各試料の断面 SEM を示す。断面 FE-SEM 観察より、各温度で加熱処理された試料では層状構造が確認できたが、タンパク質除去による層間の細孔の膨張、層構造の崩れと小さな一次粒子の存在が観察された。または、各条件における平均水素放出量を Table 1 に示す。加熱温度が上昇するのに伴い、水素放出量も大きく増加していることが確認できた。最も水素放出量が多い試料は 500 °C で処理されていた。以上のことから、加熱による結晶変化と構造変化は水素吸着性能に大きく影響していることが示唆された。

Table 1. Release amount of hydrogen.

Pressure Temp(°C)	1 MPa	5 MPa	12 MPa
Raw material	149.9	655.8	721.9
300 °C	622.7	4054.9	8479.0
400 °C	437.0	784.9	4064.0
450 °C	926.5	4399.8	7097.8
500 °C	1375.2	9854.1	21185.8

Unit:ppm

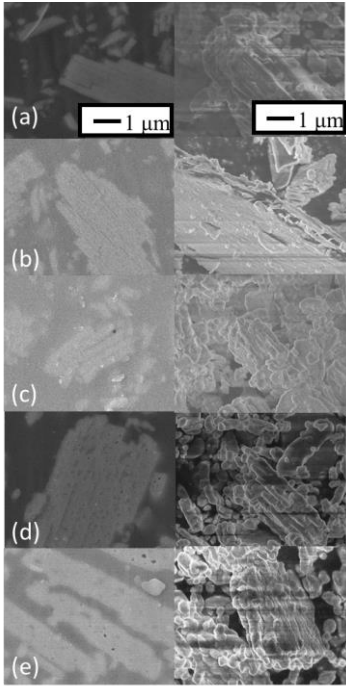


Fig. 1. SEM images of each sample heat-treated at various temperatures.
(a) raw material, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 450 °C, (e) 500 °C.

1)公益社団法人 日本農芸化学会，化学と生物，48 (2010) 310-312.
2)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).