

## 多孔質シリカ担持 Ni 試料の水素吸着能に関する検討

恩田紘樹・熊澤直人\*・塚本さゆり・徳田敬二\*・鈴木 崇\*\*

Investigation of hydrogen adsorption capacity regarding  
nickel metals supported on porous silica  
Koki ONDA, Naoto KUMAZAWA, Sayuri TSUKAMOTO,  
Keiji TOKUDA and Takashi SUZUKI

多孔質化 SiO<sub>2</sub> に Ni を担持した試料（以下、Ni/pSiO<sub>2</sub>）の低温(-196 °C)および高温(50 °C)における水素吸着量を評価した。その結果、低温における Ni/pSiO<sub>2</sub> への水素吸着量は、SiO<sub>2</sub> 担持 Ni 試料（以下、Ni/SiO<sub>2</sub>）への水素吸着量と比較して大きな違いが見られなかったのに対し、高温では 1.2 倍に増大した。また、Ni/pSiO<sub>2</sub> に Cu を添加したところ、化学吸着した水素の吸着量はほとんど変化させずに脱離温度が 115.2 °C から 99.6 °C に低下した。以上のことから、水素貯蔵の観点から吸着だけでなく脱着しやすさも重要であり、Cu の添加によって水素吸着量の減少を抑制しながら脱着温度を低下できたことの技術的な意義は大きいと考えられた。

キーワード：水素、物理吸着、化学吸着、ニッケル、銅、シリカ

Adsorption amount of hydrogen on Ni supported on porous silica (Ni/pSiO<sub>2</sub>) was evaluated at low temperature around -196 °C and at high temperature around 50 °C. The adsorption amount of hydrogen on the Ni/pSiO<sub>2</sub> specimen at low temperature was almost the analogous with that of Ni/SiO<sub>2</sub> specimen. In contrast to these, the adsorption amount observed at high temperature was increased 1.2 fold as much as that on non porous Ni/SiO<sub>2</sub> specimen. In addition, when temperature programmed desorption(TPD) of hydrogen was performed on Ni/pSiO<sub>2</sub> containing 1wt.% of Cu specimen, desorption peak temperature of chemisorbed hydrogen was shifted from 115.2 °C to 99.6 °C. From these results, it was worthy to mention that the absorbent should have large capacity of desorption as well as that of adsorption for hydrogen storage and carriage system. Finally, it might be important from engineering viewpoint that declining desorption temperature of hydrogen was achieved with small decrease of hydrogen adsorption by adding copper to Ni/SiO<sub>2</sub> specimen.

Keywords: hydrogen, physisorption, chemisorption, nickel, copper, porous silica

### 1 はじめに

水素は燃焼時に水のみを生成し、化石燃料のように二酸化炭素を排出しないことからクリーン燃料ガスとして着目<sup>1)</sup>され、エネファーム<sup>2)</sup>や燃料電池車<sup>3)</sup>のように水素を燃料として利用する燃料電池の実用化が進んでいる。また、水素ステーションなど

の社会インフラの整備も進んでおり、今後ますます水素の需要は高まると予想されている。水素の製造技術や輸送技術は大手石油会社やガス会社を中心に既にほぼ確立されている<sup>4)</sup>。しかし、水素は現行燃料（天然ガス、ガソリン、軽油等）と比較して体積エネルギー密度が低く、貯蔵効率が低いという課題がある。このため、水素吸着材

を用いて水素を貯蔵できれば、より安全かつ低コストに水素貯蔵量を増加できる可能性がある。水素吸着材には、水素を多く吸着でき、かつ容易に水素を脱離できることが求められる。

これまでに我々は、水素の化学吸着能に優れた Ni を高比表面積 SiO<sub>2</sub>（以下、SiO<sub>2</sub>）に担持することにより、物理吸着だけでなく、Ni への化学吸着により水素を貯蔵する水素貯蔵材の開発に取り組んできた<sup>6)</sup>。本報告では、さらに、Ni の分散性向上による化学吸着水素量の増大を目的に、図 1 に示す様に SiO<sub>2</sub> に易燃性有機化合物を混練して打錠成形した後、焼成することで多孔質化した SiO<sub>2</sub>（以下、pSiO<sub>2</sub>）に Ni を担持し、その水素吸着能を評価した。さらに Ni/pSiO<sub>2</sub> に対する化学吸着水素の吸着力を適度に低減して脱離温度を下げ、水素の脱離を容易にすることを目的に、第 3 成分として Cu を添加し、脱離ピーク温度変化について検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1 SiO<sub>2</sub> 担持 Ni 試料の調製

SiO<sub>2</sub>(Silica Gel60、比表面積 410m<sup>2</sup>/g、Merck 製)を電気炉(FO-300、ヤマト科学製)で 500 °C で 2 時間焼成した。仕上がりの試料重量基準で Ni が 10wt% 含有されるよう、硝酸ニッケル六水和物(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、試薬特級、和光純薬製)にイオン交換水を溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸ニッケル水溶液を調製した。この水溶液を予め焼成した所定量の SiO<sub>2</sub> に含浸させ、1 時間静置した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、50 °C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥後、石英製炉心管に移し、横型管状電気炉(KTF-30N、光洋製)で空気を約 200ml/min で通気しながら 500 °C で 2 時間焼成し、SiO<sub>2</sub> 担持 Ni 試料(Ni/SiO<sub>2</sub>)の前駆体を得た。

### 2. 2 pSiO<sub>2</sub> 担持高分散型金属試料の調製

SiO<sub>2</sub> に対し、易燃性有機化合物である酒石酸を 2wt% となるように混合し、自動

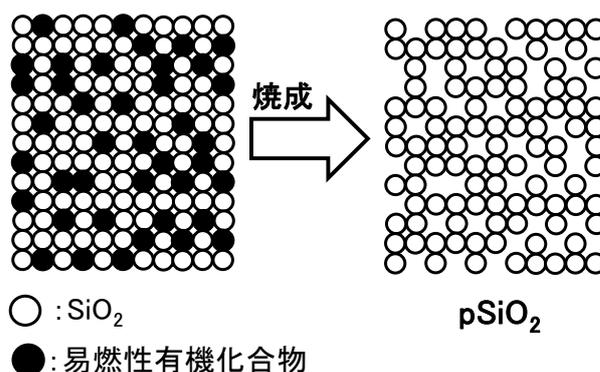


図 1 pSiO<sub>2</sub> 調製の模式図

乳鉢(ANM1000、日陶科学製)を用いて乳棒を 100rpm、乳鉢を 6rpm で回転しながら 1 時間混合した。その後、手動油圧ポンプ(P-16B、理研精機製)を用い、打錠圧力 40MPa で直径 15mm の打錠成形体 SiO<sub>2</sub> を得た。さらに 500°C で 1 時間焼成して酒石酸を熱分解除去した後、乳鉢で破碎して 250 メッシュのふるいにかけて、これを pSiO<sub>2</sub> 担体とした。その後、§ 2.1 に記載した方法と同様の方法により、試料重量基準で Ni が 10wt% 含有されるように担持した。銅添加試料については、所定量の硝酸銅三水和物(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O、試薬特級、和光純薬製)を試料重量基準で Cu が 1wt% 含有されるように添加した。このようにして pSiO<sub>2</sub> 担持 Ni 試料(以下、Ni/pSiO<sub>2</sub>)および pSiO<sub>2</sub> 担持 Cu-Ni 試料(以下、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>)の前駆体を得た。

### 2. 3 比表面積測定

高分散型金属含有試料の比表面積測定には高速比表面積測定装置(AUTOSORB-1、ユアサイオニクス製)を用い、吸着ガスを窒素として BET3 点法<sup>5)</sup>により測定した。

### 2. 4 水素昇温脱離(H<sub>2</sub>-TPD)

触媒物性試験装置(BEL-CAT、日本ベル製)を用い、水素を流量 50ml/min で流通しながら 500 °C で 1 時間、試料を水素還元した後、50 °C でアルゴンと水素の混合ガス(アルゴン/水素=7/3)を流量 50ml/min で流通しながら水素を飽和吸着させた。その後、アルゴンを流量 50ml/min で流通しながら 10 °C/min で 500 °C まで昇温し、試料からの水素脱離温度を測定した。

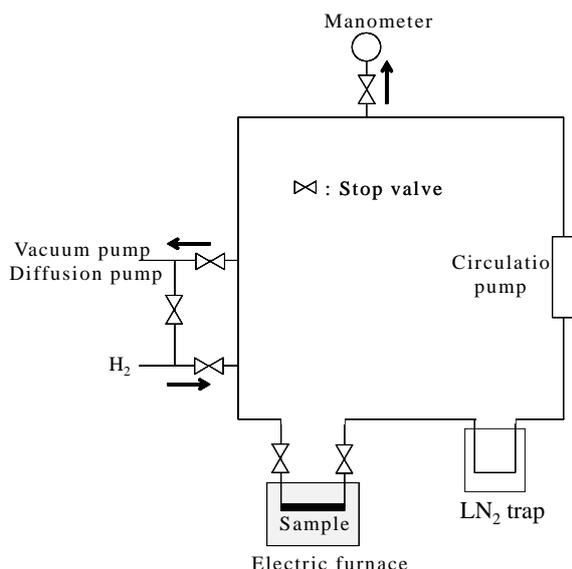


図2 閉鎖循環系反応装置の模式図

### 2. 5 試料の活性化処理

高分散型金属含有試料前駆体あるいはpSiO<sub>2</sub>担持Ni試料の前駆体を、図2に示す体積既知の閉鎖循環系装置の固定床に0.5g設置し、500℃で1時間真空加熱排気した。閉鎖循環系装置内の圧力が250Torr(33.3kPa)に到るまで水素を導入し、また、トラップを液体窒素で冷却して還元時に生成する水を除去し、500℃で1時間還元した後、固定床の温度を500℃に保持しながら真空排気した。

### 2. 6 水素吸着量測定

高分散型金属含有試料の活性化処理後、固定床温度を500℃に保持しながら閉鎖循環系装置内の圧力が380Torr(50.5kPa)に到るまで水素を導入した。その後、固定床温度を50℃まで降温し、その際の系内圧力の低下量に基づいて50℃時点における系内の水素減少量を算出した。この水素減少量から、固定床に試料を設置せずに同様の操作を行った場合の系内における水素減少量を差し引き、これを高温(50℃)時の試料への水素吸着量(高温吸着量)とした。さらに固定床を液体窒素に1時間浸して50℃から-196℃にまで降温した際の系内圧力の低下量に基づき、-196℃時点における系内の水素減少量を算出した。この水素減少量から、固定床に試料を設置せずに同様の操作を行った場合における系内の水素

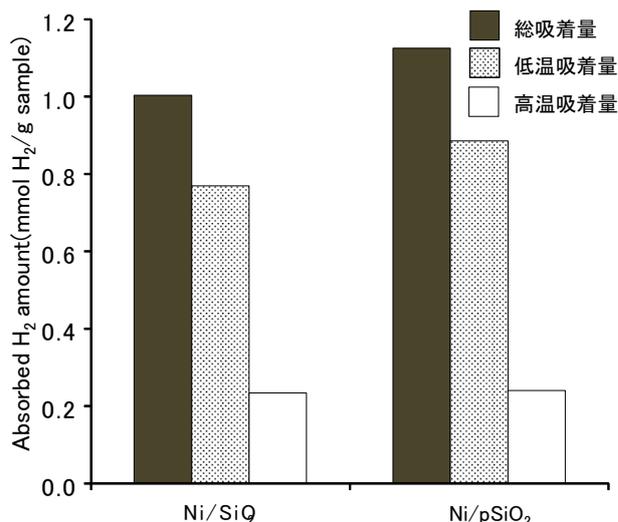


図3 Ni/SiO<sub>2</sub>およびNi/多孔質SiO<sub>2</sub>1g当たりの水素吸着量

減少量を差し引き、これを低温(-196℃)時の試料への水素吸着量(低温吸着量)とした。さらに高温吸着量および低温吸着量の和を総吸着量とした。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 Ni/pSiO<sub>2</sub>の水素吸着能

前報にて、VIII族金属であるNi、CoおよびFeのうち、Niが最も水素吸着能が高いことを示した<sup>6)</sup>。そこで、Niの分散性向上による化学吸着水素量増大を目的に、§2.2に記載の方法でNi/pSiO<sub>2</sub>を調製した。

図3に、Ni/SiO<sub>2</sub>およびNi/pSiO<sub>2</sub>1g当たりの総吸着量、低温吸着量および高温吸着量を示す。Ni/SiO<sub>2</sub>の総吸着量、低温吸着量および高温吸着量はそれぞれ1.003mmol/g、0.769mmol/gおよび0.234mmol/mlだったのに対し、Ni/pSiO<sub>2</sub>ではそれぞれ1.062mmol/g、0.782mmol/gおよび0.280mmol/gだった。また、Ni/SiO<sub>2</sub>およびNi/pSiO<sub>2</sub>についてH<sub>2</sub>-TPD測定を行ったところ、高温吸着水素の脱離ピーク温度はそれぞれ128.0℃および115.2℃だった。なお、Ni/SiO<sub>2</sub>およびNi/pSiO<sub>2</sub>の比表面積はそれぞれ196m<sup>2</sup>/gおよび198m<sup>2</sup>/gだった。

低温吸着量はNi/pSiO<sub>2</sub>とNi/SiO<sub>2</sub>とでほとんど差が見られなかった。これは低温吸着水素が主に吸着量が試料の比表面積に依存する物理吸着水素である<sup>6)</sup>ためと考えられ

表 1 Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub> への水素吸着量および高温吸着水素の脱離ピーク温度

	水素吸着量(mmol/g)			高温吸着水素の 脱離ピーク温度(°C)
	低温吸着量	高温吸着量	総吸着量	
Ni/pSiO <sub>2</sub>	0.782	0.280	1.062	115.2
Cu-Ni/pSiO <sub>2</sub>	0.783	0.253	1.036	99.6

た。これに対し、高温吸着量はNi/pSiO<sub>2</sub>の方がNi/SiO<sub>2</sub>と比較して多かった。これは、Ni/pSiO<sub>2</sub>ではNi/SiO<sub>2</sub>よりもNiが高分散に担持され、水素の化学吸着サイトが増加したためと考えられた。

一方、Ni/pSiO<sub>2</sub>における高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/SiO<sub>2</sub>と比較して12.8°C低くなった。これは、Niの分散性向上に伴い、酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。

### 3. 2 Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>の水素吸着能

水素貯蔵の観点から、水素吸着能が高いだけでなく、容易に脱着できることも重要である。そこで、Niの酸化状態を高めることで化学吸着水素の吸着力を低減し、脱離温度を下げることを目的に、Niよりも電気陰性度の大きいCuを添加したCu-Ni/pSiO<sub>2</sub>を§2.2に記載の方法で調製した。

表1に、Ni/pSiO<sub>2</sub>およびCu-Ni/pSiO<sub>2</sub>1g当たりの総吸着量、低温吸着量、高温吸着量および高温吸着水素の脱離ピーク温度を示す。

Ni/pSiO<sub>2</sub>の総吸着量、低温吸着量および高温吸着量はそれぞれ前述の通り1.062mmol/g、0.782mmol/gおよび0.280mmol/gだったのに対し、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>では、それぞれ1.036mmol/g、0.783mmol/gおよび0.253mmol/gだった。また、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>の比表面積は197m<sup>2</sup>/gだった。さらにH<sub>2</sub>-TPDによる高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/pSiO<sub>2</sub>で115.2°Cだったのに対し、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>では99.6°Cだった。

Ni/pSiO<sub>2</sub>とCu-Ni/pSiO<sub>2</sub>とで低温吸着量に違いはほとんど見られなかったのは、両試料の比表面積が同程度であり、物理吸着水素量はほとんど変わらなかったためと考えられた。これに対し、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>の高

温吸着量はNi/pSiO<sub>2</sub>のその0.90倍だった。これは、Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>では一部Niが水素の化学吸着能の低い<sup>8</sup>Cuに被覆されたためと考えられた。

Cu-Ni/pSiO<sub>2</sub>における高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/pSiO<sub>2</sub>のそれと比較して15.6°C低下した。これは、Cu添加によりNiの酸化状態が高くなり、水素の化学吸着力が弱くなったためと考えられた。このように、Cu添加により脱離ピーク温度を低下できたことから、TSA(Temperature swing adsorption)での温度変動幅を小さくすることが可能となり、プロセス設計上のメリットとなると考えられた。

## 4. まとめ

- ①SiO<sub>2</sub>の多孔質化により高温吸着量が増加と高温吸着水素の脱離ピーク温度低下が見られた。これは、Niの分散性向上により水素の化学吸着サイトが増加し、さらにNiの酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。
- ②Ni/pSiO<sub>2</sub>にCuを添加することで高温吸着量は減少した。これは、CuによりNiの一部が被覆されたためと考えられた。
- ③Ni/pSiO<sub>2</sub>にCuを添加することで高温吸着水素の脱離ピーク温度が低下した。これはNiの酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。

## 文献

- 1)NEDO,水素エネルギー白書2014, pp4
- 2)堀田, 表面科学,**34**, 154(2013).
- 3)大仲, 水素エネルギーシステム, **34**, 10(2009).
- 4)岡田, 安井, 化学工学, **77**, 46(2013).

5)H. C. Suciu, L. Gagea and M. Mocean, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 7831(2006).

6)恩田, 熊澤, 塚本, 徳田, 鈴木, 群馬産業技術センター研究報告 (平成 27 年度), 1(2015).

7) 化学便覧基礎編改訂 4 版, 日本化学会編, 丸善(1993)

8)P. Siegbahn, M. Blomberg, I. Panas and U. Wahgren, *Theo. Chim. Acta*, **75**, 143 (1989).