

## 《解説》

セシウムイオン導入ゼオライト-Aの  
水素吸蔵及び脱蔵

大阪工業技術試験所 木藤 晃, 石井 英一

## 1. はじめに

現在, 行われている水素貯蔵法としては, ガス状, 液体状で貯蔵する方法が一般的である。研究開発面では, 水素吸蔵合金〔例えば  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{MmNi}_5$  (Mm: ミッシュメタル),  $\text{TiFe}$ ,  $\text{TiCo}$  等〕の水素化物の形で貯蔵する方法, ゼオライトの細孔に貯蔵する方法, 中空ガラス微小球, 黒鉛層間化合物を用いる方法等がある。

このうち, 水素吸蔵合金による貯蔵法が最も先進しており, 温和な条件で水素と速やかに反応する特徴を有しているが, 合金の重量, コスト, 微粉化問題等のため未だ実用化には至っていない。

著者らは, 水素吸蔵合金以外の水素貯蔵材料の開発を目的として, ゼオライトによる水素貯蔵法(吸蔵法)について検討している。

ゼオライトに水素を吸蔵させるには, 水素分子が吸蔵されるに適した入口径をもつゼオライトを調製することが必要である。図1は種々の金属イオン導入ゼオライト-Aの入口径及び水素の吸蔵可能な領域を示している。このような入口径の大きさの変化の原因は, ゼオライトの最大酸素環付近に位置する金属イオンが細孔の一部を制約しており, イオン交換による金属イオンの数や位置の変化(例として  $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ), 或いはイオン半径の変化(例として  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ )に基づくものと考えられている。

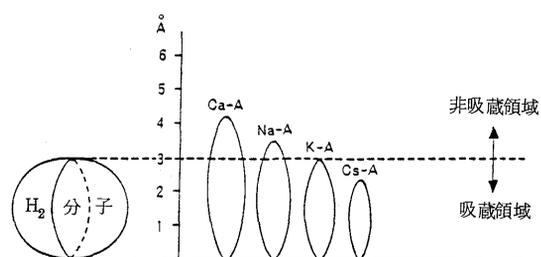


図1 種々の金属イオン導入ゼオライト-Aの入口径及び水素の吸蔵領域, 非吸蔵領域

る<sup>1)</sup>。この入口径を水素分子より小さくし, 加熱下に水素圧をかけると水素はゼオライトに吸蔵される。また, 脱蔵は加熱により行われる。この図から分かるように,  $\text{Cs}^+$ イオン導入ゼオライト-Aが水素を吸蔵することが出来る。

このような見知から D. Fraenkel ら<sup>2,3)</sup> はゼオライト A-4 の  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  イオン導入型について, また高石ら<sup>4)</sup> は  $\text{Cs}^+$  イオンと  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの混合イオン導入型について報告している。

著者らは, 先ず初めに種々の  $\text{Cs}^+$  イオン導入ゼオライト-Aを調製して, それらの水素吸蔵及び脱蔵について検討し, 2, 3の知見を得たので, それらについて紹介する。

## 2. 試薬及びセシウムイオン導入ゼオライト-Aの調製

## 2.1 試薬

吸蔵に用いた水素は高純度水素ガスを, また, その他の試薬類は, いずれも市販の特級品をそのまま使用した。ゼオライトは東ソー製ゼオラム A-4 (<100メッシュ)を用いた。

## 2.2 セシウムイオン導入ゼオライト-Aの調製

ゼオラム A-4 に  $\text{Cs}^+$  イオン濃度がそれぞれ異なる  $\text{CsCl}$  と  $\text{NaCl}$  の混合溶液 (pH 5.2~5.5) を加え, 8時間振とう, 16時間静置して  $\text{Na}^+$  イオン  $\text{Cs}^+$  イオンで交換し, セシウムイオン導入ゼオライト-Aを調製した。

試料の分解は, 内田ら<sup>5)</sup> の方法に準じて行った。すなわち, 試料 10~20 mg をテフロン容器に取り, 塩酸 1 ml, フッ化水素酸 0.5 ml を加え, 室温で4時間以上放置した後, 4% (w/v) ホウ酸溶液 6 ml を加えフッ化物イオンをマスキングし, 100 ml に定容した。

Al, Si 及び Ca の分析には, 京都光研製誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析装置 UOP-1, MARK-II 型を使用し, それぞれ 396.15, 288.16 及

表1 ゼオライトの元素分析値, 組成式及び略記号

Cs <sup>+</sup> イオンの モル分率	元素分析値(%)				組 成 式	略記号
	Cs	Na	Al	Si		
0	—	16.6	18.4	19.7	Na <sub>12.4</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>11.7</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12.0</sub>	Na-A
0.25	11.3	13.0	17.0	17.3	Cs <sub>1.6</sub> Na <sub>10.8</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>12.1</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>11.8</sub>	Cs <sub>1.6</sub> -A
0.50	14.8	11.5	16.0	16.4	Cs <sub>2.2</sub> Na <sub>10.1</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>12.0</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>11.8</sub>	Cs <sub>2.2</sub> -A
0.75	17.8	11.1	16.1	16.4	Cs <sub>2.7</sub> Na <sub>9.7</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>12.0</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>11.8</sub>	Cs <sub>2.7</sub> -A
1.00	19.7	9.6	14.9	15.9	Cs <sub>3.2</sub> Na <sub>8.9</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>11.8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12.1</sub>	Cs <sub>3.2</sub> -A

それぞれのゼオライトは0.4%のK, 0.1%のCaを含む

び393.37 nmの分析線を用いた。

Cs, Na及びKの分析には, 日立製180-70形偏光ゼーマン原子吸光度計を使用し, それぞれ852.1, 589.0及び766.5 nmの分析線を用いた。元素分析値, 単位格子の組成式及び略記号を表1にまとめる。

また, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O及びその飽和水溶液を入れたデシケーター中(湿度42%)に試料を2~3日間放置してから, 理学電機製X線回折装置RAD-Bシステムを使用してX線回折パターンを作製した(図2)。この図から分かるように, いずれの試料も基本的には同一のパターンを示しており, 結晶構造に差はないと考えられる。

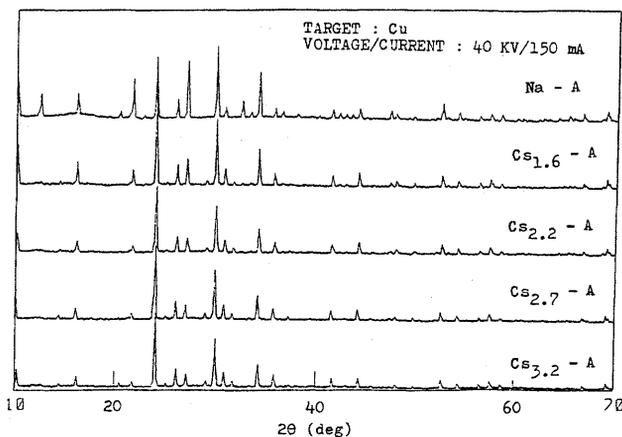


図2 ゼオライトのX線回折パターン

### 3. 水素吸蔵

#### 3.1 水素吸蔵法

水素吸蔵装置の概略図を図3に示す。この装置は水素ガス導入後, コンプレッサーによりブースター(増圧器)を作動させて高圧水素を得る部分と, 加熱炉, 圧力計, 熱電対等の吸蔵条件を設定する部分とから構成されている。

試料容器はステンレス鋼製の管(外径10 mm, 肉厚1.6 mm, 全長255 mm)で, 上部には1/4インチの導入管に接続するようにジョイントが取り付けられている。この容器に試料1gを取り, 上部は減圧処理の際の試料の飛散を防ぐために石英綿で覆った。

そして, 吸蔵させる前に, 減圧(10<sup>-8</sup> Torr)下, 300℃で16時間以上の加熱を行い, 試料を活性化させた。吸蔵反応終了後, 試料容器を室温まで冷却してから内部圧を大気圧に戻した。

#### 3.2 水素吸蔵量測定法

本実験では, 吸蔵した水素を加熱により脱蔵して, 得られた値をそのまま用いて水素吸蔵量とした。図

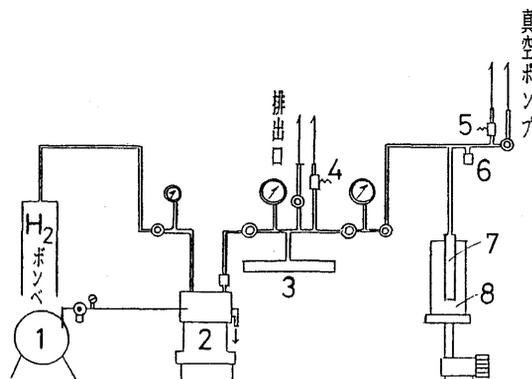


図3 水素吸蔵装置の概略図

- 1: コンプレッサー, 2: ブースター(増圧器),
- 3: 高圧水素ガス貯蔵容器, 4: 安全弁,
- 6: マノメーター, 7: 試料容器, 8: 加熱炉

4に水素吸蔵量測定装置の概略図を示す。この装置は試料容器を接続する部分, 試料容器及び測定系を減圧にする真空ポンプ及び系をコックで閉じた後, 脱蔵水素による圧力上昇を測定する圧力計から構成されている。圧力計は司測研製 Model PE-33-A

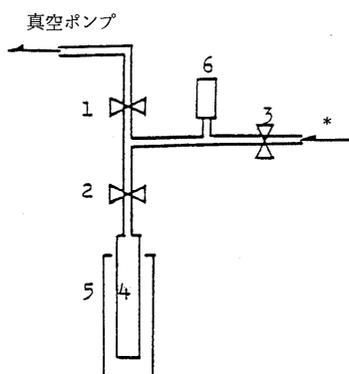


図4 水素吸蔵量測定装置

1, 2, 3 : コック, 4 : 試料容器,  
5 : 加熱炉, 6 : マノメーター

- \*1) 水素ガス (<math>50 \text{ kgf/cm}^2</math>) 入口 (図7用)  
2) 乾燥空気または42%湿潤空気入口 (図9用)

型のエコノミー圧力計を使用した。この圧力計は半導体ストレインゲージセンサを使用した電子式マノメーターである。圧力測定モードは絶対圧、精度は $\pm 0.3\%$  FS、測定レンジは $0 \sim 5 \text{ kgf/cm}^2$ である。この圧力計から東亜電波工業製EPR-231A型記録計に接続して水素圧の上昇 ( $1 \text{ kgf/cm}^2 = 1 \text{ V}$ ) を記録した。

測定に際しては、試料容器を図4の装置に接続後、コック1, 2を開き、3を閉じて5分間減圧 ( $5 \times 10^{-3}$  Torr) 下、脱ガス処理を行った。その後、コック1を閉じて系を密閉し、まず室温で10分間放置して減圧下の脱蔵状態を調べた。次いで昇温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  まで加熱し、脱蔵反応が終了するまでその温度に保った ( $30 \sim 40$  分)。その後室温に冷却し系の水素圧が平坦になるまで放置した。その一例を図8中の  $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  の脱蔵曲線に示した。脱蔵量はこの水素圧とその時の室温から通常の気体の法測に従って求めた。

本測定法は密閉系で行うため、水素吸蔵量の全量を測定することは出来ない。すなわち、測定時に水素圧が  $3 \text{ kgf/cm}^2$  程度にまで上昇するために、完全に脱蔵しないためである。この脱蔵しない水素量の補正はしていない。

### 3.3 水素吸蔵量と温度及び時間の関係

本実験では、吸蔵反応を  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  で行い、その他の温度での反応については検討しなかった。

吸蔵時間の検討については、 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  の各試料を用い、温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、水

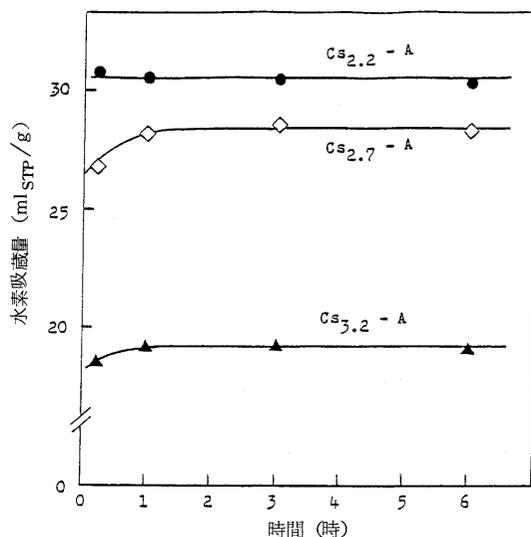


図5 水素吸蔵量と時間の関係

条件：温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、水素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$

素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$  の条件で、時間変化と吸蔵量の関係を求めた。得られた結果を図5に示す。

水素吸蔵速度は比較的速く、特に  $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$  は15分間で吸蔵反応は完了している。 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  は15分間でそれぞれ94.7、96.4%の吸蔵反応が進行している。それ故、本実験では水素吸蔵時間を1時間と決め、以下の実験を行った。

### 3.4 水素吸蔵量と水素圧の関係

温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、吸蔵時間1時間、水素圧  $50 \sim 600 \text{ kgf/cm}^2$  の条件下における各試料の水素吸蔵量を図6に、また  $5 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$  の水素圧における  $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$  および  $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  の水素吸蔵量を図7に示す。

水素吸蔵量は  $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$  が最も多く、次いで  $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  の順に減少している。 $\text{Cs}_{1.6}\text{-A}$  は、出発物質と変わらず、 $\text{Cs}^+$  イオンの導入効果は全くない。

水素圧  $600 \text{ kgf/cm}^2$  における  $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3.2}\text{-A}$  の吸蔵量を比較すると、それぞれ49.2、44.8及び33.8  $\text{ml}_{\text{STP}}/\text{g}$  である。 $\text{Cs}_{2.2}\text{-A}$  の吸蔵量に対する後者2試料の吸蔵量の割合は91.1、68.7%に相当する。

なお、測定精度を求めめるために、 $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$  を用い、温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、吸蔵時間1時間、水素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$  の条件で、5回の繰り返し実験を行った。変動係数は1.2%であった。

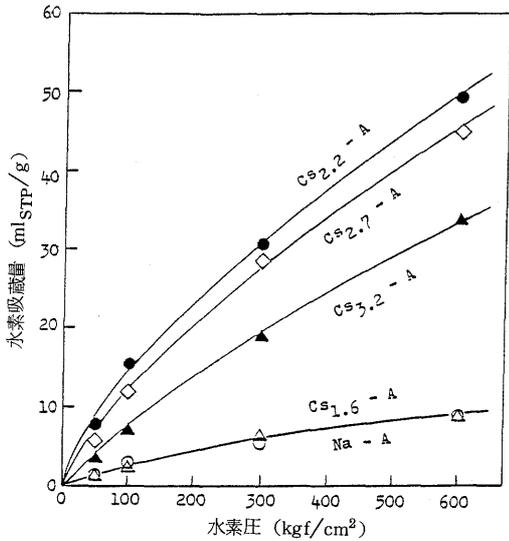


図6 水素吸蔵量と水素圧の関係  
条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間

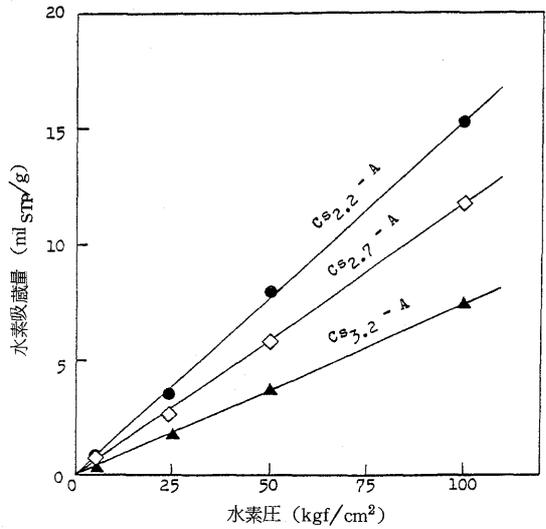


図7 水素吸蔵量と水素圧の関係  
条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間

4. 脱蔵

4.1 加熱による脱蔵

温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm<sup>2</sup> の条件で，吸蔵反応を行った試料について，3.2項で述べた装置及び脱蔵法で加熱による脱蔵について検討した。得られた結果を図8に示す。

初めに，測定系を5分間脱気してから系を閉じ室温で10分間放置して，減圧下における脱蔵状態を調べた。その結果を表2に示す。

表2から，Cs<sub>2.2</sub>-Aの水素圧が最も高く，次いでCs<sub>2.7</sub>-Aが高い値を示している。このことから，これらは脱蔵が速いことを示唆している。一方，Cs<sub>3.2</sub>-Aの水素圧には増加がなく，脱蔵が遅いことを示唆している。

次に，昇温速度 10℃/minで 300℃まで加熱した際の吸蔵開始温度を比較すると，Cs<sub>2.2</sub>-A ≒ Cs<sub>2.7</sub>-A < Cs<sub>1.6</sub>-A = Na-A < Cs<sub>3.2</sub>-A の順に高くなっている。これは，表2の減圧下における脱蔵の際の水素圧の上昇と同じ結果を示している。この脱蔵の傾向は Cs<sup>+</sup> イオンの導入量によって ~Cs<sub>1.6</sub>，Cs<sub>2.2~2.7</sub> 及び Cs<sub>3.2</sub> ~ の3種に分類することが出来る。

Cs<sub>1.6</sub>-Aの水素吸蔵量は，図6において出発物質と全く同じであることを述べたが，脱蔵速度も同じである。また，図6においてCs<sub>2.2</sub>-Aの水素吸蔵量は最も多く，次いでCs<sub>2.7</sub>-Aの順になっているが，一方，

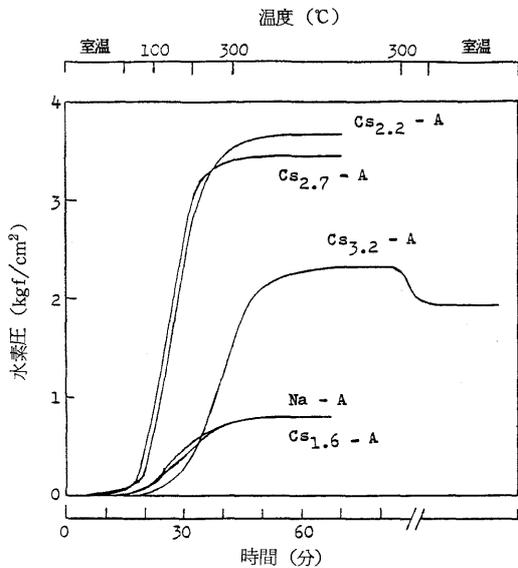


図8 脱蔵と温度の関係

試料の水素吸蔵条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm<sup>2</sup>

表2 室温，減圧(5×10<sup>-3</sup> Torr)下，10分間の脱蔵

試料の水素吸蔵条件：温度 300℃，吸蔵時間 1時間，水素圧 300 kgf/cm<sup>2</sup>

ゼオライト	Na-A	Cs <sub>1.6</sub> -A	Cs <sub>2.2</sub> -A	Cs <sub>2.7</sub> -A	Cs <sub>3.2</sub> -A
水素圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )	0.01	0.02	0.08	0.04	0

脱蔵は最も早く進行している。水素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$  における  $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  の水素吸蔵量は  $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$  の  $63.0\%$  の値を示しているが、脱蔵速度は最も遅い。

#### 4.2 室温放置における脱蔵

$\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  の各試料について、温度  $300^\circ\text{C}$ 、吸蔵時間 1 時間、水素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$  の条件で吸蔵反応を行った試料容器を図 4 の装置に接続後、コック 1, 2 を開き、3 を閉じて 5 分間減圧 ( $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 下、脱ガス処理を行った。その後コック 1 を閉じてからコック 3 を開き乾燥空気あるいは  $42\%$  湿潤空気を測定系に導入して、系を大気圧に戻した。それからコック 3 を閉じ再び系を密閉した。そして室温で 88 時間放置して脱蔵状態を調べた。最後に、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $300^\circ\text{C}$  まで加熱して試料中に残っている水素を脱蔵し、全水素量を測定した。これより室温放置中の脱蔵率を求めた。得られた結果を図 9 に示す。

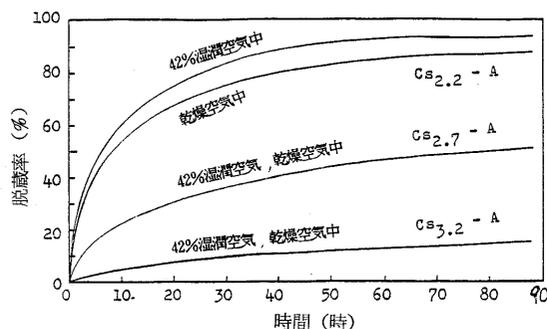


図 9 室温における脱蔵

試料の水素吸蔵条件：温度  $300^\circ\text{C}$ 、吸蔵時間 1 時間、水素圧  $300 \text{ kgf/cm}^2$

この際に用いた乾燥空気はシリカゲルを通して得ており、湿度  $42\%$  の湿潤空気は  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及びその飽和水溶液と共存させることにより加湿して得た。また、図 6 から分るように  $\text{Na-A}$  及び  $\text{Cs}_{1,6}\text{-A}$  の水素吸蔵量は少ないので、これらについては検討しなかった。

一定時間後における脱蔵率を比較すると、 $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$  が最も高い率を示し、 $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  が最も低い率を示している。 $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  の 88 時間放置後の脱蔵率は、それぞれ 90、50 及び  $15\%$  で、試料中に残存している水素量を求めると  $3.1$ 、 $14.1$  及び  $16.3 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{g}$  になる。 $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  の水素吸蔵量は多くないが、室温での保持性は最も良い結果を示している。

また、湿度  $42\%$  の湿潤空気中と乾燥空気中での脱蔵率を比較すると、 $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$  のみが湿気の影響を受け幾分早く脱蔵しているが、 $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  は同一挙動を示している。

#### 4. むすび

$\text{Na-A}$  の  $\text{Na}^+$  イオンの一部を  $\text{Cs}^+$  イオンで交換して、 $\text{Cs}_{1,6}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  の 4 種の  $\text{Cs}^+$  イオン導入ゼオライト-A を調製した。そして、それらの水素吸蔵及び脱蔵について調べた結果、次のことが分った。

$\text{Cs}_{1,6}\text{-A}$  (約  $1/8$  の  $\text{Cs}^+$  イオン導入) は、出発物質の  $\text{Na-A}$  と全く同じ挙動を示し、 $\text{Cs}^+$  イオンの導入効果は認められなかった。

$\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$  及び  $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  (約  $1/6$  及び  $1/5$  の  $\text{Cs}^+$  イオン導入) は水素吸蔵量は多いが、脱蔵速度は速い。また、室温での保持性は悪い。

$\text{Cs}_{3,2}\text{-A}$  (約  $1/4$  の  $\text{Cs}^+$  イオン導入) は  $\text{Cs}_{2,2}\text{-A}$ 、 $\text{Cs}_{2,7}\text{-A}$  に比べると水素吸蔵量はやや劣り、また脱蔵速度は遅い。しかし、室温での保持性は良い。

水素貯蔵材料としてのゼオライトは、①水素吸蔵量が多いこと、②加熱により脱蔵する時は、その速度が速いこと、③室温での保持性が良いことの 3 つの条件を備えていることが必要である。

今回の実験で大体の傾向が分ったので、次回からは上の 3 つの条件を満すゼオライトを調製して行きたい。

終わりに、本研究を行うに当り終始御指導、御助言を頂いた九州大学生産科学研究所小林 宏先生及び大阪大学産業科学研究所上田 智先生に深謝します。

また、貴重な文献とともに細部にわたる助言を頂いた東ソー板橋慶治氏、触媒化成工業齊藤純夫氏及び X 線回折パターンの作製に手を煩わした大阪電気通信大学梶 展弘君に感謝します。

#### 参考文献

- 1) “ゼオライトとその利用”編集委員会：“ゼオライトとその利用”，技報堂(1975)，p. 143.
- 2) D. Fraenkel and J. Shabtai: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7074 (1977).
- 3) D. Fraenkel: *Chemtech*, **60** (1981).
- 4) T. Takaishi, K. Itabashi and T. Ohgushi: 5th International Conference on Zeolites, **95** (1980).
- 5) H. Uchida and T. Uchida: *Anal. Chim. Acta*, **108**, 87 (1979).